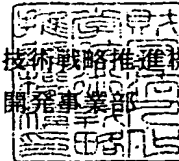


平成 14 年 6 月 3 日

関係各位殿

ノンハロゲン化学プロセス技術開発 技術資料送付のご案内

財団法人 化学技術戦略推進機構  
研究開発事業部



拝啓

ますますご隆盛のこととお喜び申し上げます。  
毎々格別のご支援を賜り厚く御礼申し上げます。

さて、皆様のご協力のおかげで標記の技術資料「平成 13 年度成果報告書」が出来上がりましたのでここにお届け申し上げます。 ご査収ください。

まずはご案内まで

敬具

<事務局>

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 1-3-5 富山房ビル 3階  
財団法人 化学技術戦略推進機構 研究開発事業部 村瀬 一基

TEL 03-5283-3260, FAX 03-5282-0252

・ 新聞記事

最先端 信州の研究室から（馬場俊秀教授）、信濃毎日新聞 化学欄  
平成 14 年 1 月 7 日

・ 特許出願

1. 発明者：吉田力、佐々木祐明、黒岩巧、平田文明（三井武田ケミカル分室）  
発明の名称：カルバメートの製造方法およびイソシアネートの製造方法  
出願番号：特願 2001-398911  
出願年月日：平成 13 年 12 月 28 日  
出願人：三井武田ケミカル株式会社
2. 発明者：黒岩巧、吉田力、佐々木祐明、平田文明（三井武田ケミカル分室）、  
馬場俊秀（信州大学）  
発明の名称：アルキルカルバメートの製造方法  
出願番号：特願 2002-15087  
出願年月日：平成 14 年 1 月 24 日  
出願人：三井武田ケミカル株式会社、馬場俊秀
3. 発明者：黒岩巧、吉田力、佐々木祐明、平田文明（三井武田ケミカル分室）、  
馬場俊秀（信州大学）  
発明の名称：アルキルカルバメートの製造方法  
出願番号：特願 2002-15088  
出願年月日：平成 14 年 1 月 24 日  
出願人：三井武田ケミカル株式会社、馬場俊秀
4. 発明明者：麻生眞次、野口 武（三井化学分室）、馬場俊秀（信州大学）  
発明の名称：芳香族ウレタン化合物の製造方法  
出願番号：特願 2001-398718、  
出願年月日：平成 13 年 12 月 28 日  
出願人：三井化学株式会社
5. 発明明者：麻生眞次、野口 武（三井化学分室）、馬場俊秀（信州大学）  
発明の名称：芳香族ウレタン化合物の製造方法  
出願番号：特願 2001-398719、  
出願年月日：平成 13 年 12 月 28 日  
出願人：三井化学株式会社
6. 発明者：阿部川弘明、石野 勝（住友化学工業分室）  
発明の名称：プロピレンオキサイドの製造方法  
出願番号：特願 2002-056907

- 出願年月日：平成 14 年 3 月 4 日、出願人：住友化学工業株式会社
7. 発明者：阿部川弘明、石野 勝（住友化学工業分室）  
発明の名称：MWW 構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒の改良方法  
出願番号：特願 2002-056908、  
出願年月日：平成 14 年 3 月 4 日、出願人：住友化学工業株式会社
8. 発明者：内藤 聡、松山一夫、鯉沼康美、森下丈弘（日本油脂分室）  
発明の名称：エポキシ化合物の製造法  
出願番号：特願 2001-351251、  
出願年月日：平成 13 年 11 月 16 日  
出願人：日本油脂株式会社
9. 発明者：今村成一郎、金井宏俣（京都工芸繊維大学）、森下丈弘（日本油脂分室）  
発明の名称：アリル化合物のエポキシ化触媒及びこれを使用したエポキシ化合物の製造法  
出願番号：特願 2002-062628、  
出願年月日：平成 14 年 3 月 7 日  
出願人：日本油脂株式会社
10. 発明者：今村成一郎、金井宏俣（京都工芸繊維大学）、森下丈弘（日本油脂分室）  
発明の名称：エポキシ化合物の製造法、  
出願番号：特願 2002-062639、  
出願年月日：平成 14 年 3 月 7 日、  
出願人：日本油脂株式会社発明者名
11. 発明者：森嘉彦、土井孝夫、浅川哲夫、三宅孝典（東ソー分室）  
発明の名称：フェニルエステルの製造法  
出願年月日：平成 14 年 1 月 9 日  
出願番号：特願 2002-002088  
出願人：東ソー株式会社
12. 発明者：浅川哲夫、土井孝夫、森嘉彦、三宅孝典（東ソー分室）  
発明の名称：フェニルエステルの製造法  
出願年月日：平成 14 年 1 月 9 日  
出願番号：特願 2002-002089  
出願人：東ソー株式会社
13. 発明者名：浅川哲夫、土井孝夫、森嘉彦、三宅孝典（東ソー分室）  
発明の名称：フェニルエステルの製造方法

平成 13 年度

次世代化学プロセス技術開発・  
ノンハロゲン化学プロセス技術開発  
成 果 報 告 書

平成 14 年 3 月

新エネルギー・産業技術総合開発機構  
委託先 財団法人 化学技術戦略推進機構

### 第3章 エポキシサイドの新合成法開発

#### 3.1 プロピレンオサイドの新合成法開発

##### 3.1.1 緒言

###### (1) 技術的背景

現在、プロピレンオサイド (PO) の合成方法は、次の2通りの方法で工業的に生産されている。即ち、一つは電解  $\text{Cl}_2$  を用いるクロロヒドリン法、もう一つは有機ヒドロパーオキシサイド (HPO) を用いるハルコン法である。

クロロヒドリン法は、高エネルギー化合物である食塩電解塩素を用いており、更に大量の  $\text{CaCl}_2$  を副生し、エネルギー的にも環境面でも負荷が大きいため、代替プロセスの検討が早くから進められてきた。しかし、クロロヒドリン法は PO 単独で生産できるメリットがあるため 1998 年現在でも約 40% (約 180 万 t/y) のシェアが残っており、今後も代替プロセス技術の開発が必要とされている。それゆえ近年、PO 単産法に対する開発が盛んに行われており、特に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いる方法 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  法) 等が工業化に向けた取り組みとして行われている。しかし、これも経済的な競争力という点で、各社ともパイロットプラントまで実施しているものの、工業化に踏みきれていない。これらの理由は以下のように整理できると考えられる。

$\text{H}_2\text{O}_2$  法の最も大きな特長は、大きく分けて次の2点にあると考えられる。

- ①過酸化物由来の副生物が水であり、スチレンモノマーのような併産物や  $\text{CaCl}_2$  のような処理に多大なコストがかかるような物が無い。
- ② $\text{H}_2\text{O}_2$  とプロピレンの反応生成物の 100% 近くが PO である。

$\text{H}_2\text{O}_2$  法の最も大きな問題点は、大きく分けて次の3点にあると考えられる。

- ③ $\text{H}_2\text{O}_2$  の生産コストが高い
- ④PO 収率 ( $\text{C}_3'$  ベース) がやや低い
- ⑤メタノール回収および PO 精製のエネルギーコストが高い

即ち、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いる方法は①、②の大きな特長を有する為、③～⑤の問題を解決できれば、クロロヒドリン法を置き換える競争力を持つプロセスが開発可能と考えられる。特に日本のような電力の高い国においては、最も大きな③の問題を解決する必要があると考えられる。この問題は、系中で過酸化水素を合成する方法を開発できれば解決できる問題である。④、⑤の問題は、適切な溶媒で活性を示す新たな触媒を開発できれば解決できる問題と考えられる。この問題を解決できれば、安価な電力が供給可能な地域においては、クロロヒドリン法を置き換える競争力を持つプロセスが開発可能と考えられる。

本プロジェクトを開始したときに比べて、特に近年、PO 製造プロセスを取り巻く環境は劇的に変化しつつある。特に  $\text{H}_2\text{O}_2$  法プラント起業化へ向けた動きが複数の企業によって行われている<sup>1)</sup>。これらの新法がクロロヒドリン法を置き換える

競争力を持つようになるかは現時点では判断できないが、今現在、新法が開発されている点を考慮すると、次世代技術開発との観点からは、③だけでなく、③～⑤にあげた問題を解決していく事が重要であると考えられる。

本研究では、電解塩素を用いず、実質的に併産物の無い無機系酸化剤を用いた新規 PO 合成法の基盤技術の開発を行う事をプロジェクト開始当初からの目的としている。本年度は、プロピレンの直接酸化法によるプロピレンオキシド合成研究の中心となる触媒開発検討を行う。即ち、 $H_2/O_2$  から  $H_2O_2$  を合成する触媒および  $H_2O_2$  と  $C_3'$  から PO を合成する触媒として、目標の 1 パスでの PO 収率 20% (on  $C_3'$ ) のベースとなる触媒の開発検討を行う。

## (2) 文献調査

前述のように、プロピレンの直接酸化法によるプロピレンオキシド合成は、 $H_2/O_2$  から  $H_2O_2$  を合成する反応および  $H_2O_2$  と  $C_3'$  から PO を合成する反応の 2 つの反応から成り立っている。それぞれの最新技術について触媒を中心に調査を行った。

### ①結晶性チタノシリケート触媒

#### ② $H_2O_2$ 合成 (貴金属触媒)

#### ①結晶性チタノシリケート触媒に関する調査

$H_2O_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応に有効な触媒として、MFI 構造を持つ結晶性チタノシリケートである TS-1 触媒が 1982 年に報告されている。チタノシリケート触媒については、・TS-1 を代表とする結晶性 (マイクロポーラス) チタノシリケート、・Ti-MCM-41 等の細孔構造に規則性を持つメソポーラスチタノシリケート、・ $TiO_2 \cdot SiO_2$  キセロゲル等の構造規則性を持たないアモルファスチタノシリケートに大分すると、 $H_2O_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応においては、疎水的な結晶性チタノシリケートは活性が高く、結晶でないため親水的なメソポーラスチタノシリケートやアモルファスチタノシリケートは、活性が低い事が明らかになっている<sup>2)</sup>。

そこで、結晶性チタノシリケート触媒について調査を行った。TS-1 触媒を含め結晶性チタノシリケート触媒については、表 3.1.1-1 に示す触媒が知られている。

表 3.1.1-1 結晶性チタノシリケート触媒の構造

触媒名	構造	細孔構造	細孔径 (Å) ※1
TS-1	MFI	酸素 10 員環	5.1×5.5, 5.3×5.6 <sup>2)</sup>
TS-2	MEL	酸素 10 員環	TS-1 とほぼ同じ <sup>2)</sup>
Ti-β	BEA	酸素 12 員環	5.5×5.5, 7.6×6.4 <sup>2)</sup>
Ti-ZSM-12	MTW	酸素 12 員環	5.6×7.7 <sup>3)</sup>
Ti-MWW	MWW	酸素 10 員環	5.6×4.0 <sup>4)</sup>
		酸素 12 員環	7×7×18
Ti-UTD-1	DON	酸素 14 員環	10×7.5 <sup>5)</sup>

※1: 細孔径に関しては、同じ構造を持つアルミノシリケート、シリカライト、チタノシリケートの中より、分かっているものについて記載した。

これらの触媒のうち、a 軸に酸素 10 員環細孔を持つこと以外は TS-1 とほぼ同じ構造を持つ TS-2 を除き、何れも比較的新しい触媒である。

理想とする結晶性チタノシリケート触媒は、以下の性質を持っているものと考えている。

高活性な触媒に必要と考えられる性質

- ・結晶性が高いため、疎水性が高い。
- ・シラノール基が少なく疎水性が高い。
- ・比較的径の大きな細孔が存在し、細孔内の拡散が良い。

高選択的な触媒に必要と考えられる性質

- ・比較的径の大きな細孔内が反応場として使われ、メタノール以外の溶媒でも高い活性が得られる。
- ・酸点が少なく、生成した PO の分解が少ない。

#### TS-1 について

TS-1 は、酸素 10 員環の MFI 構造をもつ柱状の結晶で、メタノール溶媒を用いた場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  のエポキシ化に対して、特異的に高い活性を持つことが知られている<sup>6)</sup>。また、TS-1 の物性についても詳しく報告されている<sup>7)</sup>。しかし、現状の TS-1 ではまだ触媒性能が不十分であり、改良が必要と思われる。

#### TS-1 の改良について

$\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  のエポキシ化反応においては、疎水的な結晶性チタノシリケートである TS-1 触媒が、高い触媒活性を示す事が知られている<sup>8)</sup>。しかし、TS-1 触媒調製法の改良検討は多く報告されているものの、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  エポキシ化反応に関する TS-1 触媒性能の改良についての報告は少ないものの、以

下にあげる報告があった。

- ・微粒子化による活性の向上<sup>9)</sup>
- ・シリル化处理等による PO 選択率の向上<sup>10)</sup>

ただし、微粒子化については、粒子径は  $0.3\mu\text{m}$  以下と、昨年度の研究で調製した TS-1 触媒の粒子径が  $0.2\mu\text{m}$  である<sup>7)</sup>ことから特段の効果をもたらす事は望めない。また、シリル化处理についても PO 選択率は向上しているものの PO 生成活性は向上していないため、単に PO の分解活性点である酸点を抑えている働きしかないものと考えられる。

そこで、ゼオライト触媒やメソポーラスチタノシリケートまで範囲を広げてヒントになるものが無いか調査を行った。興味のひかれる文献として以下のものが見つかった。

- ・メチル化处理<sup>11)</sup>
- ・メソポーラス化处理<sup>12)</sup>
- ・アルカリ溶融処理<sup>13)</sup>
- ・有機溶剤による構造規定剤 (SDA) 除去<sup>14)</sup>

これらの概要は以下のとおりである。

メチル化处理は、Ti-MCM-41 等のメソポーラスチタノシリケートの疎水化技術の一つであり、グリニヤール試薬を用いる事により、シラノール基をメチル基に変換している。

メソポーラス化处理は、TS-1 の合成原料を 18nm のカーボンブラック粒子に含浸させて水熱合成および焼成を行い、焼成時にカーボンブラック粒子が焼失する事によりメソ孔を生成させる方法である。この方法により、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による 1-オクテンのエポキシ化反応が大きく向上している。

アルカリ溶融処理は、TS-1 と同じ MFI 構造を持つ ZSM-5 についてであるが、ZSM-5 を合成後、NaOH 水溶液に懸濁させ、加熱させることにより、ZSM-5 の一部が溶出し、メソ孔が生成する。

メソポーラス化处理およびアルカリ溶融処理は、何れもメソ孔を生成させると文献に記載されているが、TS-1 の酸素 10 員環のような結晶構造を持った細孔ではなく、TS-1 の一次粒子の外表面によって形成されるメソ孔と考えられ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応においては、実質的に一次粒子の外表面積を増やす効果であると考えられる。その場合、メタノール溶媒系では触媒の高活性化に繋がる可能性はあると考えられるが、メタノール以外の溶媒で高い活性を得ることは難しいと考えられる。

有機溶剤による SDA 除去については、気相で低温 ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) でメタノール等の有機溶剤を接触させ SDA を除去している。これまでマイクロポーラスチタ



ノシリケートの SDA 除去は、メソポーラスチタノシリケートに比べ細孔径が小さいため抽出による除去が難しく、そのため主として焼成により除去されてきたが、焼成時に結晶性の悪化が懸念されていた。この方法により、結晶性の向上が期待される。ただし、TS-1 触媒については、もともと結晶性が高いと言われており、小さな改良にしかならないものと思われる。

#### Ti-β について

これまで、Ti-β については、 $H_2O_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応において高い活性のものは知られていない。これは、これまで、Al を入れないと調製できない、結晶性の高いものができない、等の問題があった為と考えられる。TEAOH を SDA (構造規定剤) とするものについて、これらを整理すると以下のようになる。

Al は入るが、結晶性の高いと思われる Ti-β 触媒の調製法

- ・ドライゲルコンバージョン法+2段階加熱法<sup>15)</sup>

結晶性は高くないが、Al の入らない触媒調製法

- ・フッ化物法<sup>16)</sup>                      ・脱 Al 種晶法<sup>17)</sup>

以上のように、 $H_2O_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応において高い活性を示すと期待できるものは現在のところ出来ていないと思われる。しかしドライゲルコンバージョン法+2段階加熱法により、Si/Al 比 > 700 という Al の少ない調製法も開発されており、今後改善の余地は残されていると考えられる。

#### Ti-ZSM-12 について

Ti-ZSM-12 は、ヘキサメチレン-1, 6-ビスイソプロピルアンモニウムヒドロキシドを SDA として、調製する方法が知られており、表 3.1.1-1 に示したとおり、 $5.6 \times 7.7 \text{ \AA}$  の酸素 12 員環の細孔を有する結晶性チタノシリケートである<sup>6)</sup>。1 次粒子は、針状結晶のものが知られている。文献の SEM 写真から推定すると、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$  で長さ  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  程度であると思われる。細孔径は Ti-β と比べるとやや小さいが TS-1 に比べてやや大きめであるので、メタノール以外の溶媒である程度高い活性を示す可能性は考えられる。ただし、TS-1 触媒に比べて特段に良くなる要素は、これまでの調査のところでは、見受けられていない。

#### Ti-MWW について

Ti-MWW は表 3.1.1-1 に示したとおり、酸素 10 員環および酸素 12 員環 (スーパーケージ) の 2 つの細孔構造が存在する。スーパーケージは、酸素 10 員環細孔チャンネルと繋がっている  $7.1 \times 7.1 \times 18.2 \text{ \AA}$  の細孔であり、細孔内の拡散

が良いことが期待できる。シラノール基の量に関する報告は現在のところ無いが、MWW 触媒は、水熱合成により層状前駆体が生成し、焼成により層間で脱水縮合して結晶化するため、1 次粒子の外表面はシラノール基がかなり多いのではないかと予想される。

MWW 構造を持つ結晶性アルミノシリケート触媒が 1988 年に報告されているが、Ti-MWW 触媒については、2000 年にポストシンセシス即ち、結晶性アルミノシリケートをデアルミし、Ti を導入する方法が報告されている。その後、同じく 2000 年に結晶化の段階から Ti を導入した Ti-MWW 触媒が初めて報告されている。

Ti-MWW 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応は、平成 12 年度の成果報告書で報告されている。そして報告されている実験結果では、反応後数十分という反応初期は TS-1 触媒の活性が Ti-MWW 触媒の活性を大きく上回っているが、反応時間が長くなるにつれ、TS-1 触媒の活性が大きく低下し、Ti-MWW 触媒の活性が TS-1 触媒の活性を大きく上回っている。ただし、TS-1 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  によるプロピレンのエポキシ化反応は、メタノールを溶媒に用いた場合のみ特異的に高い触媒活性を示す事が知られており、この系に対して Ti-MWW 触媒がどれだけ優れた性能を持つか指標となる報告は現在のところ無い。しかし、Ti-MWW 触媒は、六角平板状の構造を持ち大きな外表面積を持ち、またスーパーケージの酸素 12 員環の大きな細孔がポケット状に外表面に出ていると考えられるため、この 2 点が上手く働けば、メタノール溶媒系での TS-1 触媒の性能を超えるポテンシャルを持つ可能性を秘めていると期待できる。

#### Ti-UTD-1 について

Ti-UTD-1 は表 3.1.1-1 に示したとおり、 $10 \times 7.5 \text{ \AA}$  の酸素 14 員環の細孔構造を持つ大細孔径の結晶性チタノシリケートである<sup>8)</sup>。1 次粒子は、 $0.2 \sim 0.3 \times 5 \mu\text{m}$  程度の針状結晶であり、1 次粒子の外表面積もそれほど小さくはない。しかし、4 配位 Ti の存在の確認に使われる Ti を骨格内に含む為生じる Si-O-由来の IR 吸収ピークを  $960\text{cm}^{-1}$  と、4 配位 Ti を骨格内に含む為見られる UV-VIS 分析による  $220\text{nm}$  付近の吸収ピークは見られるものの、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  が存在する場合に生じる UV-VIS 分析による  $310\text{nm}$  付近のピークが大きく見られ、Ti が骨格の中に十分に入らないものと思われる。結晶性の高い触媒の調製法の開発が必要と思われる。

#### ② $\text{H}_2\text{O}_2$ 合成（貴金属触媒）

貴金属触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成に関する調査については、平成 12 年度の成果

報告書で既に報告されているので、平成 13 年度に報告された特許文献のみの調査を行った。その結果、以下の 1 件のみ興味をひく報告が見られた。

- ・担体上に触媒の個々の金属成分の前駆物質を順次かつ交代で分散させる触媒の調製法

即ち、該報告の実施例では、活性炭上に Pt を担持、分散させた後、続いて Pd を担持、分散させた触媒を用いて、高濃度の過酸化水素を高い選択率で合成している。

### 3.1.2 試験方法

各種調製法により調製した触媒を用いて反応試験を行なった。反応試験結果の分析は、GC および滴定装置を用いておこなった。

#### (1) 触媒調製

##### ① TS-1 触媒調製

A.Thangaraj らの方法<sup>18)</sup> (B 法) をベースに TS-1 触媒調製を行った。

B 法は、Ti のブトキサイドを用いている。より具体的な報告のある辰巳らの報告<sup>20)</sup> を参考にして、水熱合成法により TS-1 触媒を調製した。

構造規定剤 (SDA) は市販品のテトラ・n-プロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) (東京化成 特級) とテトラ・n-プロピルアンモニウムブロマイド (TPA Br) をイオン交換した自製品の 2 種類の TPAOH を用いた。これは、K イオンあるいは Na イオンを含まない市販の TPAOH が入手できなかったためである。

市販の 20%TPAOH 水溶液中の K イオン濃度は ICP 発光で分析した結果、2300 ppm であった。

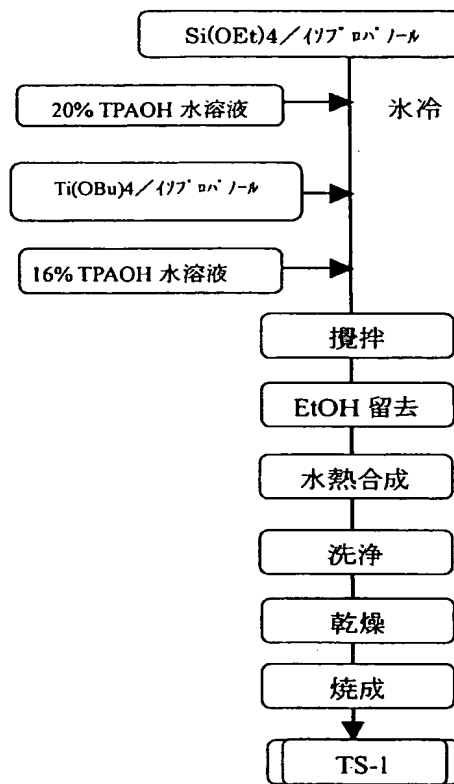


図 3.1.2-1 TS-1 触媒調製フロー

#### 市販の TPAOH を用いた TS-1 触媒調製

市販の TPAOH を用いた TS-1 触媒調製は以下のように行った。すなわち、氷浴上で、N<sub>2</sub> 雰囲気下、セパラブルフラスコ内にイソプロパノール (以下 IPA) (関東化学 特級 脱水品) を入れ TEOS を溶解した。次に攪拌しながら少量

の TPAOH (東京化成 特級) を滴下し、続いて攪拌しながら Ti 含量が 2wt% になるような量の TBOT (オルトチタン酸テトラブチル) (東京化成 特級) を IPA に溶解させた後、滴下した。次に 1 時間攪拌した後、TPAOH を滴下した。この時点で、固液両方が存在し、不均一であった。次にセパラブルフラスコを湯浴上に移し、80℃でアルコールの除去を行った。加熱と共に固体が溶解し、均一な溶液になった。溶液がゲル化した段階で室温まで冷却し、純水を加えオートクレーブ内に移し、175℃で 65 時間攪拌しながら加熱し、水熱合成を行なった。次に室温まで冷却した後、溶液を取出し、遠心分離器を用いて純水による洗浄を行ない、白色ゲル状の化合物を得た。得られたゲル状の化合物を 70℃、5 時間で真空乾燥した後、550℃で 1 時間 N<sub>2</sub> 焼成し更にそのままの温度で N<sub>2</sub> を Air 切り替えて 5 時間焼成した。平成 12 年度の成果報告書で既に報告しているとおり、このままでは、骨格外 Ti が多く残存し、低い活性しか得られないため、TS-1 触媒の酸洗浄による骨格外 Ti の除去を以下の方法で行った。まず、HCl (鶴見曹達製 純度 99.7%) をエタノール (以下 EtOH) (関東化学製 脱水 EtOH 特級) に吸収させ 0.5mol/l HCl/EtOH 溶液を調製した。TS-1 触媒粉末と得られた HCl/EtOH 溶液と攪拌子をテフロン内筒式オートクレーブ内に大気圧下、充填した。このオートクレーブを 80℃の湯浴に入れ、マグネティックスターラーを用い攪拌子で内容物を攪拌した。14 時間後オートクレーブを氷冷した後、内容物を取り出した。HCl/EtOH 溶液を N<sub>2</sub> でバブリングしながら加熱し、TS-1 触媒を蒸発乾固させた。蒸発乾固させて得られた固体を更にソクスレー抽出器を用いて EtOH で洗浄した後、150℃で 2 時間真空乾燥し、酸洗浄 TS-1 触媒を得た。

得られた酸洗浄 TS-1 触媒は、ICP 発光分析の結果、1.3wt% の Ti を含み、UV-VIS 分析の結果、骨格外 Ti 殆ど含まない TS-1 触媒である事を確認している。

#### 自製の TPAOH を用いた TS-1 触媒調製

自製の TPAOH を用いた TS-1 触媒調製は以下のように調製した。

#### TPAOH 調製

TPAOH は以下のように調製した。Cl 型の陰イオン交換樹脂デュオライト A101D (和光純薬) を純水に浸漬させた

後、テフロン製カラムに充填した。2 倍量の 4%NaOH 水溶液をカラムに流通させ脱 Cl し、OH 型にした。続いて純水をカラムに通し、残存している NaCl および NaOH を除去した。次に、市販の TPABr (ライオンアクゾ) 結晶粉末を純水に溶解させ、カラムに流通させ Br をイオン交換により除去し、TPAOH 水溶液を得た。得

られた TPAOH 水溶液をエバポレーターで濃縮し、27wt%TPAOH 水溶液を得た。水溶液中の Na イオン濃度は 10ppm (検出下限) 以下であった。

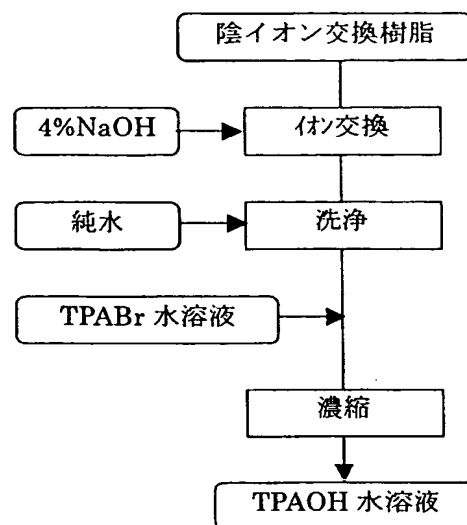


図 3.1.2-2 TPAOH 調製フロー

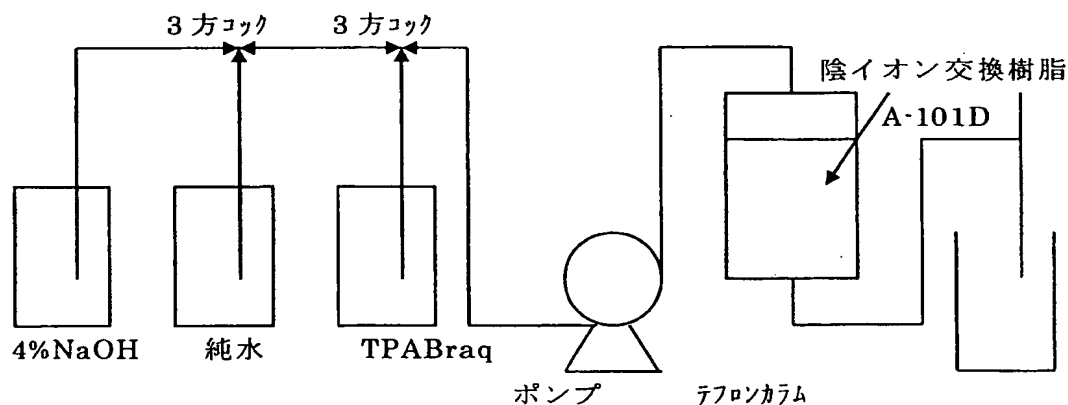


図 3.1.2-3 TPAOH 調製装置

### TS-1 調製

氷浴上で、 $N_2$  雰囲気下、セパラブルフラスコ内に IPA (関東化学 特級 脱水产品) を入れ TEOS を溶解した。次に攪拌しながら少量の TPAOH (自製) を滴下し、続いて攪拌しながら Ti 含量が 2wt% になるような量の TBOT (東京化成 特級) を IPA に溶解させた後、滴下した。次に 1 時間攪拌した後、TPAOH を滴下した。この時点で、液は均一であった。次にセパラブルフラスコを湯浴上に移し、 $80^\circ\text{C}$  でアルコールの除去を行った。この間、液は常に均一な状態であった。溶液がゲル化した段階で室温まで冷却した。水熱合成および焼成を、市販の TPAOH を用いた TS-1 と同様の方法で行い、TS-1 触媒を得た。

## ②TS-1 触媒メチル化

TS-1 触媒のメチルは、以下のように行った。TS-1 触媒を円筒ろ紙に入れ、スレー抽出器を用いて、メタノール（関東化学 特級 脱水品）で 48 時間メトキシ化を行った後、真空乾燥機を用いて 70℃で真空乾燥させた。続いて、グリニヤール試薬としてメチルマグネシウムヨードイド（東京化成 特級）に得られた TS-1 を室温で 3 日間懸濁させ、メチル化を行った後、10%塩化アンモニウム水溶液を加えて攪拌し、続いてデカンテーションすることにより洗浄した。続いて純水で同様に洗浄した後、70℃で真空乾燥させ、メチル化 TS-1 を得た。

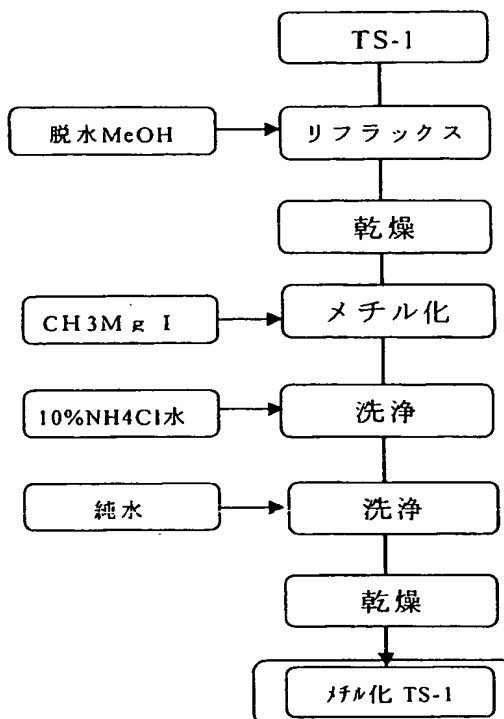


図 3.1.2-4 TS-1  
メチル化調製フロー

## ③触媒成型

得られた TS-1 触媒は以下のように成型した。まず、TS-1 触媒粉末を乳鉢でよくすり潰した。次に TS-1 の細孔容量より僅かに多い量の純水を加え、20mmΦのステンレス製加圧成形器に入れ、40Mpa で約 15 分加圧成型した。次に得られた成型体を乾燥し、乳鉢で破碎し、標準ふるいで 0.5-1mm に分級した。

## ④Ti-MWW 触媒シリル化

Ti-MWW 触媒は、Chemistry Letters, 774, (2000) に記載されている調製法に従って既に調製されてある触媒を用いた。

Ti-MWW 触媒のシリル化は以下のように行った。すなわち、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンとトルエンと Ti-MWW 触媒 5g を混合し、1.5 h リフラックスさせることでシ

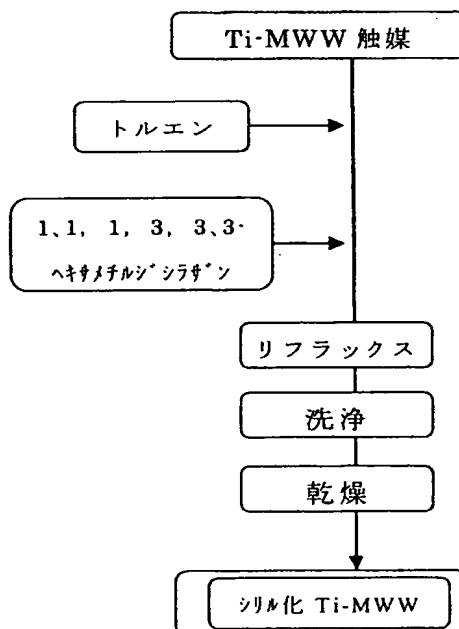


図 3.1.2-5 Ti-MWW  
シリル化調製フロー

リル化を行った。更に、ろ別、洗浄後、120℃で減圧乾燥し、シリル化 Ti-MWW 触媒を得た。

#### ⑤ Pd/Ti-MWW 触媒の調製

Ti-MWW 触媒を担体に用いて Pd/Ti-MWW 触媒を調製した。まず、Ti-MWW 触媒粉末に  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (NE ケムキャット) と水の混合溶液に Pd 担持量が 1wt% になるように溶解し、incipient wetness 法により  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  を Ti-MWW 触媒担体に含浸担持した。次に含浸した触媒を 100ml/min の  $\text{N}_2$  気流下、120℃で 1 時間乾燥した。続いて 10 ml/min  $\text{H}_2$  と 200 ml/min の  $\text{N}_2$  気流下に切替えて、150℃で 1 時間還元し、灰色の Pd/Ti-MWW 触媒を得た。

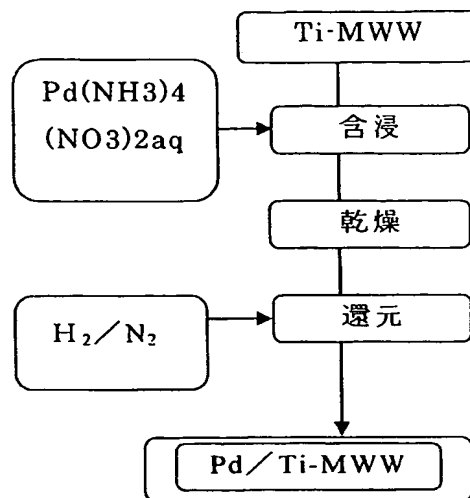


図 3.1.2-6 Pd/Ti-MWW 触媒調製フロー

#### (2) 反応実験および分析

以下の触媒評価実験を行った。反応生成物は、所定時間後サンプリングあるいは抽出しを行ない、有機物のガスクロマトグラフィによる分析および過マンガン酸カリウム滴定による  $\text{H}_2\text{O}_2$  定量分析を以下のように行なった。

- ・オートクレーブを用いたバッチ反応実験
- ・オートクレーブを用いた流通反応実験
- ・固定床流通反応器を用いた流通反応試験

実験詳細は、「3.1.3 試験結果と考察」に記した。

##### ①ガスクロマトグラフィ分析条件 (液分析)

分析装置 : ヒューレットパッカード社 HP6850 (オートサンプラー付)

F.I.D 検出器

インテグレータ : GLサイエンス社 EZ クロムエリート

分析カラム : HP-WAX (液相 : ポリエチレングリコール)

60m, 内径 0.25mm 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$

分析方法 : サンプル打込み量 2  $\mu\text{l}$

スプリット分析 スプリット比 100 : 1

インジェクション温度 : 180℃

ディテクター温度 : 200℃

カラム昇温条件 : 35℃ (5 分) - (10℃/分) → 200℃ (8.5 分)

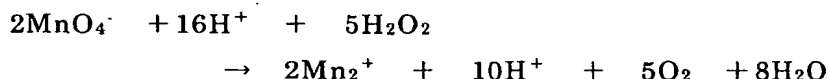
内標法（内標：n-ブタノール）

同定方法：標品のリテンションタイム あるいは

GC-MS 分析（ヒューレットパッカード社 HP5970B  
：4重極型、EI法）

## ②H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 定量分析方法

サンプル約 1g に約 1mol 硫酸 20ml と純水 20ml を加え、1/10N KMnO<sub>4</sub> 水溶液で酸化還元滴定を行った。



装置：自動滴定装置（東亜 DKK）

電極：白金複合電極

検出方法：変曲点検出

### 3.1.3 試験結果と考察

#### (1) TS-1 触媒を用いた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による C<sub>3</sub>' のエポキシ化反応実験

##### ①バッチ反応試験方法（活性評価）

調製した以下の TS-1 触媒の評価実験として H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による C<sub>3</sub>' のエポキシ化モデル実験を以下の通り行った。（図 3.1.3-1）

- ・酸洗浄 TS-1 触媒
- ・メチル化 TS-1 触媒
- ・自製 TPAOH を用いた TS-1 触媒

まず、調製した TS-1 触媒を乳鉢で良く粉砕し、所定量オートクレーブに入れた。次に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液とメタノールと純水を用い、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が 5wt%、水：47.5wt%、メタノールの 47.5wt% 溶液を調製した。調製した溶液を攪拌機付のオートクレーブに充填した。窒素で漏れテストを行った後、脱圧し、液化 C<sub>3</sub>' を充填した。液化 C<sub>3</sub>' の充填は、氷冷したオートクレーブにガスで供給し、液化させることで充填した。充填にかかった時間はおよそ 5 分間であった。次に N<sub>2</sub> で 2MPa まで昇圧した。オートクレーブを 40℃ の湯浴に入れ、内温が 35℃ になった時点で反応開始とした。

反応開始 1h 後、オートクレーブを室温まで冷却し、脱圧しながら気相部の生成物を氷冷させたメタノールに吸収させた。大気圧まで脱圧した後、液をサンプリングした。気相部はメタノールに吸収させる事でサンプリングを行った。液相部のサンプルは 0.2 μm 親水性テフロンフィルターを用いて触媒を分離した後、ガスクロマトグラフィを用いて分析を行なった（図 3.1.3-3）。また、液相については、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 定量分析を行なった（図 3.1.3-2）。



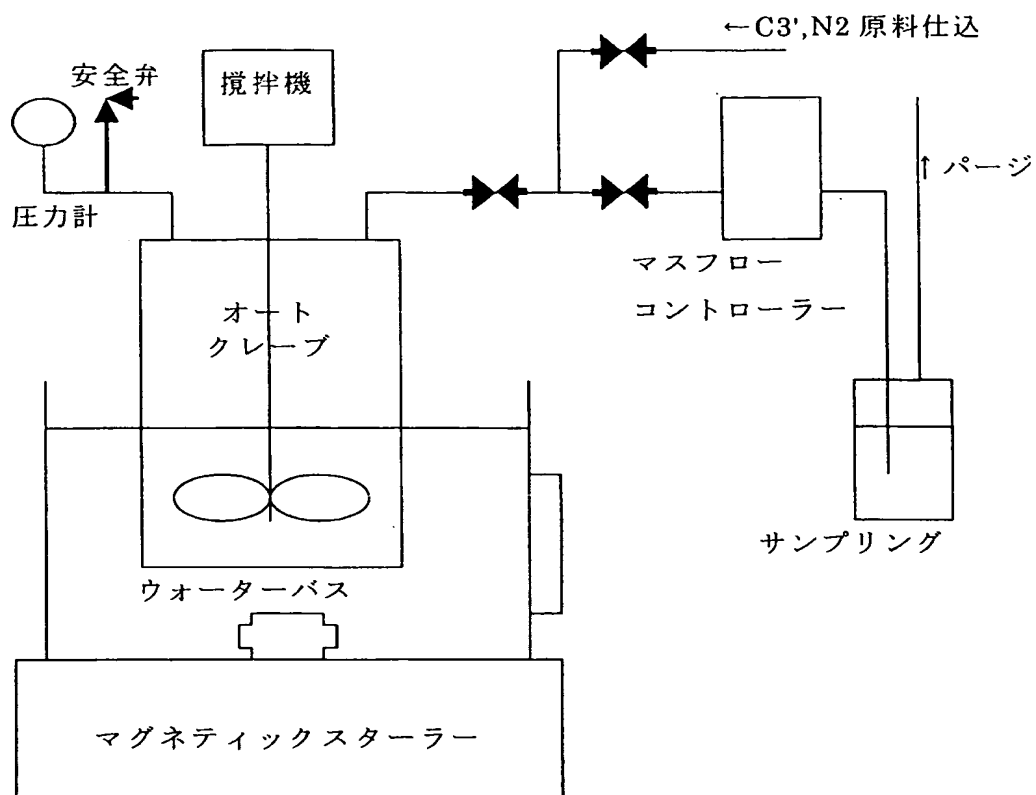


図 3.1.3-1 バッチ反応装置

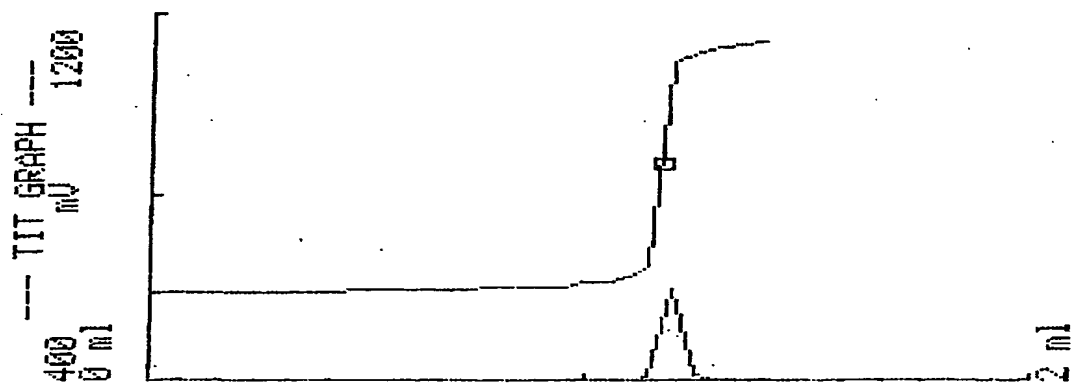


図 3.1.3-2  $\text{H}_2\text{O}_2$  定量分析 :  $\text{KMnO}_4$  滴定チャート

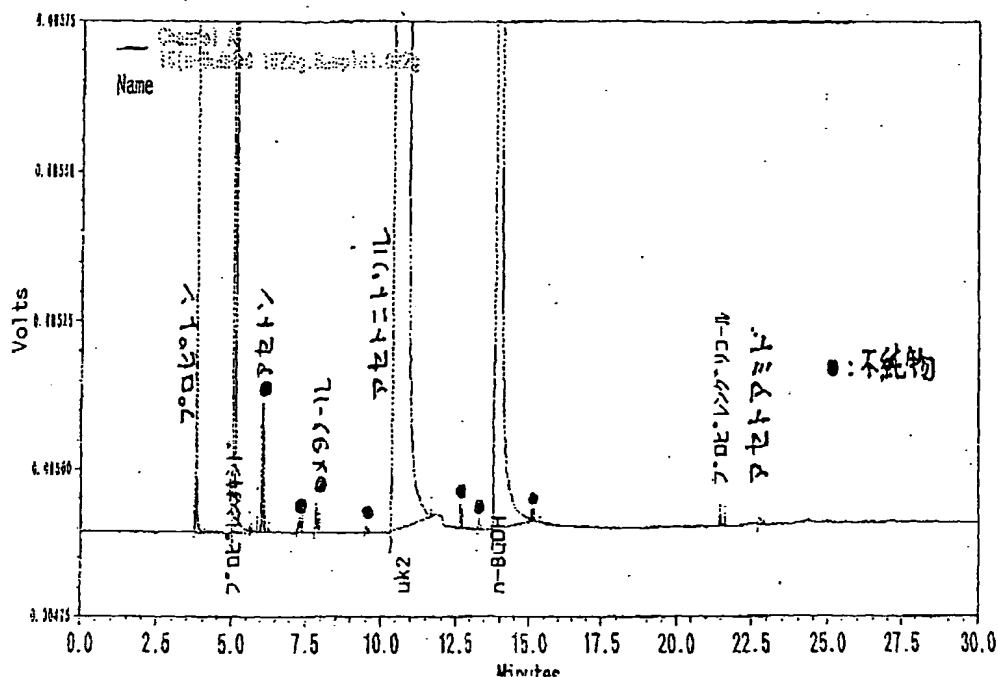


図 3.1.3-3  $\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  のエポキシ化反応実験バッチ反応生成物 GC チャート

## ②反応結果

反応結果を表 3.1.3-1 に示す。

### 触媒調製における洗浄時のアルカリの除去について

触媒①で使用した TPAOH 中の Na, K 濃度は、前述の通り、約 2300ppm であり、加えた TPAOH の量から計算すると、触媒に対して 45000ppm の仕込み量で調製ことになる。その内、9000ppm が触媒中に残存している結果となった。触媒を、調製時、即ち水熱合成後に、洗浄した液の pH が 8 以下になるまで十分洗浄しているにもかかわらず、多量アルカリが残存していた事実から以下の事が推測される。

- ・結晶化時に TS-1 触媒に含まれていたアルカリは、水による洗浄では十分除去する事が出来ないと考えられる。

### 触媒調製時のアルカリ金属の影響について

TS-1 触媒に NaOH を Dope すると、IR の  $960\text{cm}^{-1}$  の格子内 Ti 由来のピークが著しく小さくなる事が知られているが、触媒①の IR のピーク高さは、Na の

殆ど含まない触媒②のピーク高さと大きく変わっていない。このことから、以下の事が考察できる。

- ・TS-1 触媒合成後に Dope されたアルカリは、骨格内の Ti-O-Si 結合を切断し、吸着するものと思われるが、結晶化時に TS-1 触媒に含まれていたアルカリは、TS-1 骨格全体に強く吸着して離れな難いため、生成した骨格内の Ti-O-Si を壊さないものと考えられる。

また、アルカリ金属を含有した TPAOH を SDA に用いた TS-1 触媒①の UV-VIS スペクトル (図 3.1.3-4) では、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  が検出されていないのに対し、アルカリ金属を除去した自製 TPAOH を SDA として調製した触媒④の UV-VIS スペクトルを図 3.1.3-5 に示す。触媒④では、310nm 付近に観測されるアナターゼ  $\text{TiO}_2$  が大きく見えている。このことより、以下の事が考察できる。

- ・触媒調製時に含まれるアルカリ金属は、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  の生成を抑制するか、あるいは、アルカリ金属水酸化物の水溶液はアナターゼ  $\text{TiO}_2$  を溶解する事から、生成したアナターゼ  $\text{TiO}_2$  を溶解させ除去しているものと考えられる。

#### PO 選択率に対するアルカリ金属および酸の影響

9000ppm のアルカリ金属を触媒①は、触媒活性は低かったものの、PO 選択率 (on  $\text{C}_3'$ ) は 99.1% と高い値になった。原因ははっきり分からないが、TS-1 触媒の酸点の働きあるいは酸性を抑制する効果がある可能性が考えられる。触媒①を酸洗浄すると触媒活性は向上したものの PO 選択率は低くなった。円筒ろ紙に触媒を入れ、メタノールにアルカリを添加し、ソクスレー抽出器を用いて Cl の除去を行ったが、洗浄後の触媒には、0.86wt% の Cl が残存しており、メタノールでは十分に Cl を除去する事が困難であったため、残存 Cl による酸点によって PO が逐次劣化し、PO 選択率が低下したものと思われる。

#### メチル化処理の効果

Si-MCM-41 のグリニヤール試薬による表面処理の方法を参考に、前述の通り、触媒を調製した。ただし、メチル化されていることの確認は、 $\text{C}13\text{-NMR}$  では検出感度の問題で難しいと予想されるため、行っていない。メチル基は小さいため、細孔内の残存シラノールがあった場合、細孔内まで入り、メチル化することを期待して行ったが、反応結果は、触媒活性は下がり、PO 選択率が向上した。この結果は、シリル化の効果と基本的に変わらないものと予想される。

#### 触媒低活性化の原因について

市販の TPAOH を用いた場合、触媒活性が低くなる事が知られており、また、

酸洗浄により活性が回復することが知られている<sup>7)</sup>が、酸洗浄により骨格外 Ti とアルカリが同様に除去されているため、低活性化の原因については、アルカリに由来するのか、骨格外 Ti に由来するのかは、今回の結果からだけでは、明らかにならなかった。

しかし、IR の結果からは、TS-1 触媒調製時に含まれていたアルカリは、Ti との相互作用は強くないと考えられ、この結果から考察すると、アルカリ金属含有 TPAOH を用いた場合の触媒低活性化の直接原因はアルカリ金属ではなく、アルカリ金属により結晶性が低くそのため、疎水性が低いためではないかと考えられる。

#### アナターゼ TiO<sub>2</sub> の反応に対する影響

アナターゼ TiO<sub>2</sub> を含む自製 TPAOH を SDA として調製した触媒④の反応結果をみると、アナターゼ TiO<sub>2</sub> を含まない酸洗浄 TS-1 触媒②よりも触媒活性が高くなった。残存している 20ppm のアルカリ金属が 1wt% 以上含まれる Ti にそれほど大きな影響を与える事は考え難いため、以下の事が考察できる。

・アナターゼ TiO<sub>2</sub> 自体は触媒活性にはあまり影響しないか、あるいは、アナターゼ TiO<sub>2</sub> およびアルカリ金属以外に触媒活性に大きな影響を与える要因がある。

アナターゼ TiO<sub>2</sub> は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を分解する事が知られている<sup>20)</sup>がアナターゼ TiO<sub>2</sub> を含む触媒④の PO 選択率 (on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) は、アナターゼ TiO<sub>2</sub> を含まない触媒②、③と比べても大きくは変わっていない。理由は、明らかではないが、試薬の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は安定剤として少量の酸を含んでいるが、一つの仮説として、酸性条件下でプロピレンのエポキシ化反応を行う場合には、アナターゼ TiO<sub>2</sub> による過酸化水素の分解はそれほど大きくない事が考えられる。

以上、昨年度に引き続き TS-1 触媒の改良検討を行ったが、別途検討を行った Ti-MWW 触媒が、TS-1 触媒に代わり得る高いポテンシャルを持つことが期待できる事を見出したため、途中ではあるが、TS-1 改良検討は、一旦ここで中断とした。

表 3.1.3-1 TS-1 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  エポキシ化反応  
結果

No.	触媒	調製法	Na+K 含量 /触媒	Ti 含量 (%)	PO 生成 活性※1 (mol/h· g-cat)	PO 選択 率(% on $\text{C}_3'$ )	PO 選択 率(% on $\text{H}_2\text{O}_2$ )	備考
①	TS-1	市販 TPA OH 使用	9000 ppm	2.2	0.027	99.1	61.2	骨格外 Ti 有
②	酸洗浄 TS-1	触媒①を 酸洗浄	20 ppm	1.2	0.073	89.3	73.4	Cl: 0.86 wt%
③	メチル化 TS-1	触媒②を メチル化	20 ppm	1.2	0.062	96.2	78.9	
④	TS-1	自製 TPA OH 使用	<10 ppm	1.3	0.091	91.3	75.3	

実験条件：バッチ反応，50ml SUSオートクレーフ，40℃，1h，3MPa-G，触媒 0.1g， $\text{C}_3'$  10g，  
溶液(メタノール 47.5% / 水 47.5% /  $\text{H}_2\text{O}_2$  5%) 12.1g

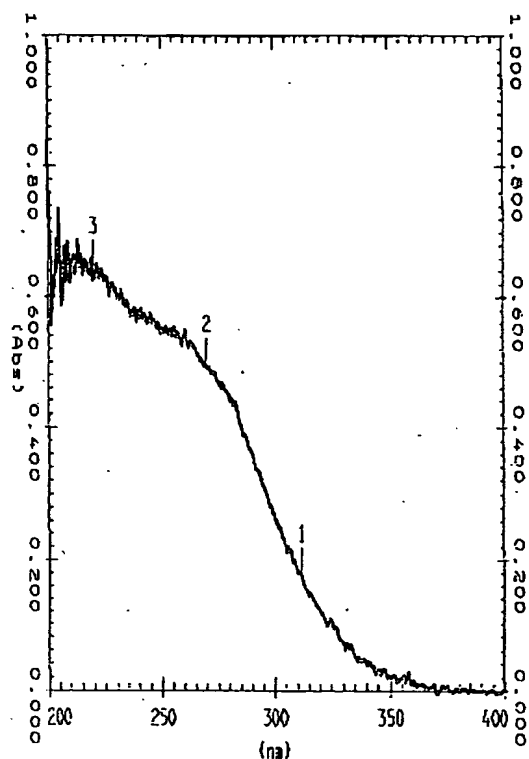


図 3.1.3-4 TS-1 触媒  
①の UV-VIS スペクトル

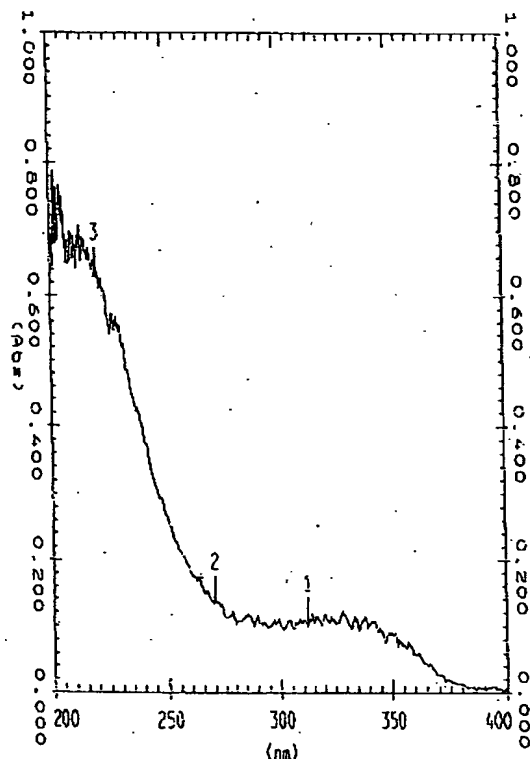


図 3.1.3-5 TS-1 触媒  
④の UV-VIS スペクトル

## (2) TS-1 触媒を用いた $\text{H}_2\text{O}_2$ 劣化実験

### ①実験方法

TS-1 触媒④を用いて  $\text{H}_2\text{O}_2$  劣化実験を行った。反応は、50ml の SUS オートクレーブを用い、羽根付き攪拌機を用いて、 $40^\circ\text{C}$ 、0.1MPa で攪拌をすることにより行った。SUS オートクレーブは表面の不動態化のために  $80^\circ\text{C}$  で一昼夜、ピロリン酸ナトリウムの飽和溶液（室温）を入れて攪拌し、十分洗浄した後、 $\text{H}_2\text{O}_2$  法 PO 合成反応に用いている容器をそのまま用いた。

溶液はメタノール／水／ $\text{H}_2\text{O}_2$ ＝47.5％／47.5％／5％（重量比）のバッチ反応で用いているものと同じものを用いた。結果は、を図 3.1.2-6 に示す。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と TS-1 触媒だけでは、殆ど分解されない事が確認された。

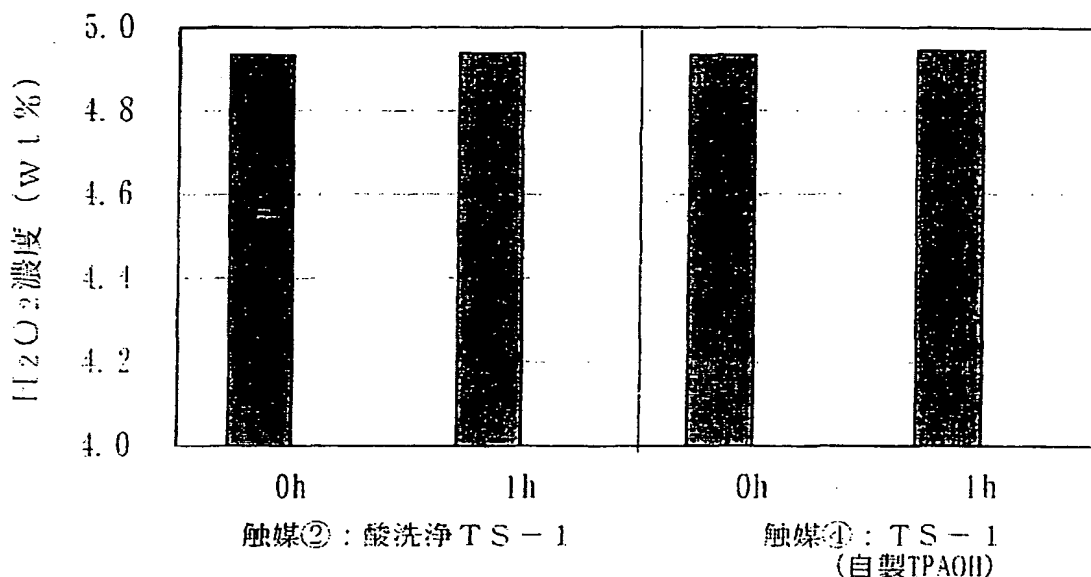


図 3.1.3-6 TS-1 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  劣化実験

表 3.1.3-2 TS-1 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  劣化実験結果

触媒 No.	触媒	触媒重量/g	反応前の $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度/wt%	反応後の $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度/wt%	$\text{H}_2\text{O}_2$ 残存率/%
②	TS-1	0.10	4.934	4.938	100.1
④	TS-1	0.10	4.934	4.945	100.2

反応条件：バッチ反応，50ml SUS オートクレーブ， $40^\circ\text{C}$ ，1h，0.1MPa・G，触媒 0.1g，

溶液（メタノール 47.5％／水 47.5％／ $\text{H}_2\text{O}_2$  5％）12.1g

### (3) Ti-MWW 触媒を用いた $\text{H}_2\text{O}_2$ による $\text{C}_3'$ のエポキシ化反応実験

#### ① バッチ反応試験方法 (活性評価)

以下の Ti-MWW 触媒について、Ti-MWW 触媒を用いた以外は、3.1.3. (1) TS-1 触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}_2$  による  $\text{C}_3'$  のエポキシ化反応実験と同様に活性評価を行った。

- ・ Ti-MWW 触媒
- ・ シリル化 Ti-MWW 触媒

#### ② 反応結果

##### メタノール溶媒系での Ti-MWW 触媒の触媒活性について

TS-1 触媒は、メタノール／水溶媒を用いた場合に特異的に高い活性を示すことが知られているが、同様にメタノール／水溶媒で Ti-MWW 触媒の触媒活性を評価した。

反応結果を表 3.1.3-3 に示す。メタノール／水溶媒を用いた場合、Ti-MWW 触媒は、触媒活性、PO 選択率(on  $\text{C}_3'$ )共に、TS-1 触媒に比べて低い結果となった。前述のように、Ti-MWW 触媒は、六角平板状の構造を持ちもつため、TS-1 触媒に比べて大きな外表面積を持ち、またスーパーケージの酸素 12 員環の大きな細孔がポケット状に外表面に出ていると考えられるため、TS-1 触媒に比べて拡散の点で大きく有利と考えられる。

しかし、疎水性においては、TS-1 触媒には劣る事が予想され、このため、結果的に、触媒活性が TS-1 触媒に比べて低い結果となったと考えられる。

また、PO 選択率(on  $\text{C}_3'$ )も TS-1 触媒より低くなっているが、この原因については、主に Ti-MWW 触媒にシラノール基が多く存在する事による可能性が考えられる。

そこで、Ti-MWW 触媒をシリル化处理する事により、上述の 2 の問題の解決を図った。結果は、反応結果を表 3.1.3-3 に示したように、触媒活性、PO 選択率(on  $\text{C}_3'$ )共に、シリル化により大幅な向上が見られた。更に、この結果より、シリル化处理した Ti-MWW 触媒は、メタノール／水溶媒を用いた場合の TS-1 触媒の性能を凌ぐ触媒であることがわかった。このことより、以下の事が予想される。

・ Ti-MWW 触媒は、疎水性の点で TS-1 触媒に劣るが、拡散の点で遥かに有利であり、触媒の改良により、TS-1 触媒より高い性能を持つポテンシャルを秘めている。

・ 疎水化により PO 選択率(on  $\text{C}_3'$ )が大きく向上したことより、Ti-MWW 触媒の表面には、シラノール基が多く存在している。

表 3.1.3-3 Ti-MWW 触媒評価結果 (メタノール/水溶媒)

No.	触媒	調製法	Ti 含量 ※1 (%)	PO 生成 活性 (mol/h· g·cat)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率 (%)	PO 選 択率 (% on C <sub>3</sub> )	PO 選 択率 (% on H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	備考
⑤	Ti-MWW	SDA: ヒペリジン	1.0	0.060	42	87.1	79.8	骨格外 Ti 無
⑥	シリル化 Ti-MWW	触媒⑤を シリル化	1.0	0.121	68	97.1	81.1	
④	TS-1	自製 TPA OH 使用	1.3	0.091	84	91.3	75.3	アタカーゼ TiO <sub>2</sub> 有

※1Ti 含量 : ICP 発光分析による分析値

反応条件 : バッチ反応, 50ml SUSオートクレーフ, 40℃, 1h, 3MPa-G, 触媒 0.1g, C<sub>3</sub>' 10g,  
溶液(メタノール 47.5% / 水 47.5% / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%) 12.1g

・各種溶媒系での Ti-MWW 触媒の触媒性能について

前述のように、Ti-MWW 触媒は、六角平板状の構造を持ち大きな外表面積を持ち、また、酸素 10 員環と繋がっている 7.1×7.1×18.2 Å のスーパーケージを持ち、更に、スーパーケージの酸素 12 員環 (7.1×7.1 Å) の大きな細孔がポケット状に外表面に出ていると考えられる。このことより、TS-1 触媒とは異なり、メタノール/水溶媒以外の溶媒系でも高い性能を持つ可能性が期待できる。そこで、以下の溶媒についても、Ti-MWW 触媒を用いて、メタノール/水溶媒を用いた時と同様に触媒性能評価を行った。

・アセトニトリル

・アセトン

・テトラヒドロフラン (THF)

なお、メタノール以外のアルコールについては、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により酸化されてアルデヒド等が生成するため、酢酸メチルは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と混合した際、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が減少したため、ジアルキルエーテル類は酸化されやすいため、検討を見送った。

まず、結果を表 3.1.3-4 に示す。アセトニトリル/水溶媒を用いた場合、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 転化率がほぼ 100% に達している。触媒の活性評価にはなっていないが、注目すべき結果であると考えられる。さらに、PO 選択率(on C<sub>3</sub>') も 99% を超えており、これらは、期待を大きく上回る結果と言える。また、TS-1 触媒の活性は、濃度に比例することが知られている<sup>21)</sup> が、アセトニトリル/水溶媒を用いた場合については、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 転化率がほぼ 100% に達していることから、TS-1 触媒とは



異なった反応機構が存在する可能性が考えられる。即ち、希薄な  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液でも高い触媒活性を示す可能性が考えられる。

このことより、Ti-MWW 触媒は、 $\text{H}_2/\text{O}_2$  から in-situ で  $\text{H}_2\text{O}_2$  を合成しエポキシ化に利用する、本研究のターゲットに対して特に有効な触媒である可能性が期待できる。

表 3.1.3-4 Ti-MWW 触媒評価結果 (アセトニトリル/水溶媒)

No.	触媒	溶媒	触媒量 (g)	PO 生成活性 (mol/h·g·cat)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 転化率 (%)	PO 選択率 (%) on $\text{C}_3'$	PO 選択率 (%) on $\text{H}_2\text{O}_2$	備考
⑦	シリル化 Ti-MWW	アセトニトリル / 水	0.1	(0.145)	100	99.2	82.0	
④	↑	メタノール / 水	↑	0.121	84	97.1	81.1	比較
⑧	↑	アセトニトリル / 水	0.05	(0.275)	99.6	99.0	84.6	
⑨	↑	アセトニトリル / 水	0.01	0.515	37.5	99.8	92.9	
⑩	Ti-MWW	アセトニトリル / 水	0.05	(0.284)	100	99.1	87.5	
⑪	↑	アセトニトリル / 水	0.01	0.464	31.6	99.9	93.7	

反応条件：パッチ反応，50ml SUSオートクレーブ，40℃，1h，3MPa-G， $\text{C}_3'$  10g，

溶液(有機溶媒 47.5%/水 47.5%/ $\text{H}_2\text{O}_2$  5%) 12.1g

アセトニトリル/水溶媒を用いた場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$  転化率がほぼ 100%に達し、触媒の活性評価にならなかったため、触媒量を変化させて実験を行った。結果は、表 3.1.3-4 に示したように、触媒量を 1/2 の 0.5g に減らしても、 $\text{H}_2\text{O}_2$  転化率がほぼ 100%に達しており、触媒量を 1/10 の 0.01g に減らして触媒の活性評価を行ったところ、0.515mol/h·g·cat と高い触媒活性を示す事を確認した。

また、表 3.1.3-4 に示したように、アセトニトリル/水溶媒を用いた場合、Ti-MWW 触媒はシリル化処理を行わなくても、0.464mol/h·g·cat と高い触媒活性を示し、また、PO 選択率(on  $\text{C}_3'$ ) も 99.9%と高い値を示した。このことよ

り、アセトニトリル／水溶媒を用いた場合、触媒疎水性の触媒性能に対する影響は、メタノール／水溶媒を用いた場合に比べると、それほど大きくない事が分かる。この点からも、メタノール／水溶媒を用いた場合の TS-1 触媒とは異なった、触媒の疎水性とは別の触媒性能に強い影響を与える因子が存在すると考えられる。

上述の結果より、触媒量については 1/10 の 0.01g に減らして前述の溶媒および水溶媒を用いて、シリル化 Ti-MWW 触媒の評価を行った。反応結果を図 3.1.3-7 および表 3.1.3-5 に示した。結果は、以下の通りである。

- ・アセトン／水溶媒では、メタノール／水溶媒とほぼ同等の触媒活性ながら、99%と高い PO 選択率(on C<sub>3</sub>')が得られることが分かった。
- ・THF 溶媒／水溶媒では、極めて低い触媒活性しか得られなかった。
- ・水溶媒では、メタノール／水溶媒よりも高い触媒活性と、メタノール／水溶媒と同等の PO 選択率(on C<sub>3</sub>')が得られることが分かった。
- ・触媒活性、PO 選択率の両方において、アセトニトリル／水溶媒が最も優れたシリル化 Ti-MWW 触媒の性能を引き出す事が分かった。

触媒の初期活性については、以上のような結果になる事が分かった。

アセトン／水溶媒については、反応成績は比較的良好であり、溶媒としても安価であるが、プロセスを考えた場合、アセトンと H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> から、ケタールパーオキサイドを生成し、それが精製工程等でドライ雰囲気下で析出した場合、爆発の危険が大きいため、検討からは外す事とした。

水溶媒については、予想に反して高い触媒活性が得られた。しかし、これは触媒の初期活性評価であり、必要な触媒特性は安定した触媒活性である。そこで、アセトニトリル／水溶媒、水溶媒、メタノール／水溶媒について反応の経時変化を調べた。

反応結果を図 3.1.3-8 および表 3.1.3-6 に示す。水溶媒を用いた場合の触媒活性の低下は著しく速く、アセトニトリル／水溶媒＞メタノール／水溶媒＞水溶媒の順で触媒の活性を維持しやすいことが分かった。水溶媒で急激に触媒活性が低くなった理由については、まだ明らかではないが、仮説の一つとして、触媒上に生成した P G 類が水溶媒では除去され難いためであることが考えられる。

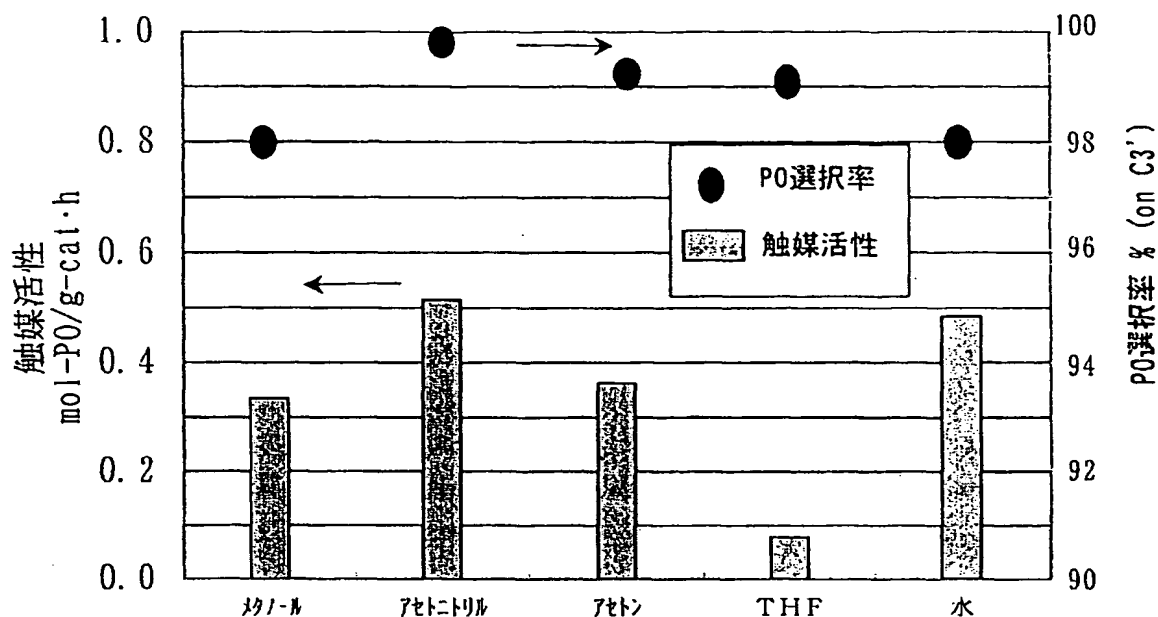


図3. 1. 3-7 シリル化Ti-MWW触媒評価結果：各種溶媒の検討

反応条件：バッチ反応 反応温度 40℃. 圧力 3MPa-G,  
触媒：粉末 0.010g, C3' 10g, 溶液12.1g

表3. 1. 3-5 シリル化Ti-MWW触媒評価結果：各種溶媒の検討

溶媒		アセトニトリル/水	メタノール/水	アセトン/水	THF/水	水
時間	h	1	1	1	1	1
H2O2転化率	%	37.5	21.5	23.6	1.5	34.8
C3' 転化率	%	2.38	1.41	1.52	0.32	2.04
PO選択率	% (on C3')	99.8	98.0	99.2	99.0	97.9
PO選択率	% (on H2O2)	92.9	87.3	88.1	—	79.8
触媒活性	%	0.515	0.335	0.363	0.078	0.485
PO生成量	mmol	5.15	3.35	3.63	0.78	4.85

THF：テトラヒドロフラン

反応条件：バッチ反応 反応温度 40℃. 圧力 3MPa-G, 触媒：粉末 0.010g, C3' 10g, 溶液12.1g

溶液：H2O2/(アセトニトリル or メタノール or アセトン or THF or 水)/水=5:47.5:47.5 (重量比)

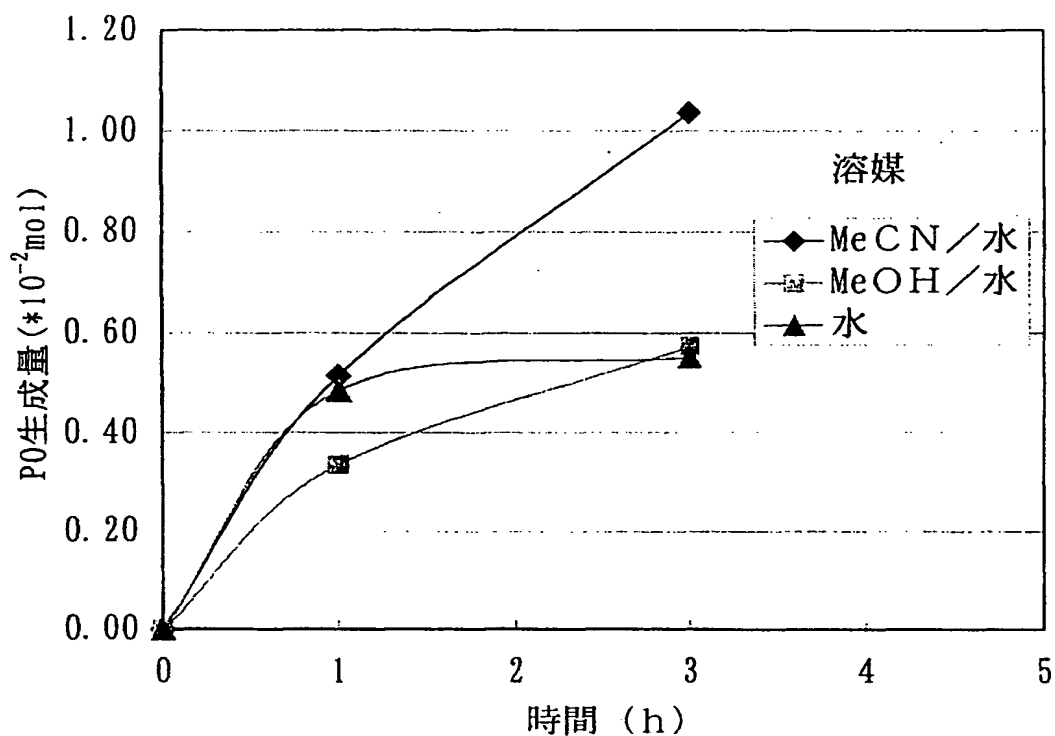


図3. 1. 3-8 シリル化Ti-MWW触媒評価結果  
：各種溶媒におけるPO生成量の経時変化

バッチ反応 反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒:粉末 0.010g, C3' 10g  
H2O2/(アセトニトリル and/or メタノール)/水 溶液12.1g

表3. 1. 3-6 シリル化Ti-MWW触媒評価結果：各種溶媒におけるPO生成量の経時変化

溶媒		アセトニトリル/水		メタノール/水		水	
時間	h	1	3	1	3	1	3
H2O2転化率	%	37.5	75.2	21.5	39.6	34.8	38.5
C3'転化率	%	2.38	4.36	1.41	2.43	2.04	2.34
PO選択率	% (on C3')	99.8	99.8	98.0	97.2	97.9	96.9
PO選択率	% (on H2O2)	92.9	85.0	87.3	81.9	79.8	82.9
触媒活性	%	0.515	0.346	0.335	0.191	0.485	0.184
PO生成量	mmol	5.15	10.39	3.35	5.73	4.85	5.52

バッチ反応 反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒:粉末 0.010g, C3' 10g, 溶液12.1g  
溶液: H2O2/(アセトニトリル or メタノール or 水)/水=5:47.5:47.5 (重量比)

### Ti-MWW 触媒に与えるメタノールの影響について

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> から in-situ で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成する触媒としては、昨年度の報告の通り、Pd 触媒が知られており、Pd 触媒を用いた場合、メタノール/水溶媒が良いことが知られている。そのため、アセトニトリル/メタノール/水混合溶媒で H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>' から PO を合成する方法も考えられる。そこで、

Ti-MWW 触媒に与えるメタノールの影響について調べた。方法は、アセトニトリル (23.75%) /水 (23.75%) /メタノール (47.5%) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5%) 溶液を用いた実験を行い、メタノール/水溶媒およびアセトニトリル/水溶媒の反応結果と比較する事により行なった。

反応結果を表 3.1.3-7 および図 3.1.3-9 に示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の経時変化を見ると、結果は、メタノール/水溶媒の反応結果により近いものになった。この結果より、シリル化 Ti-MWW 触媒においては、メタノールは反応阻害物質である可能性が高いと考えられる。また、PO 選択率 (on C<sub>3</sub>') を見るとアセトニトリル/水溶媒の反応結果にやや近いものになった。これは、メトキシプロパノール類の生成が大幅に減ったためである。

トータルとして見ると、アセトニトリル/水/メタノール溶媒系では、アセトニトリル/水溶媒の反応結果に対して、触媒性能が大幅に落ちており、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>' からの PO 合成法への適用は、やや難しいと思われる。

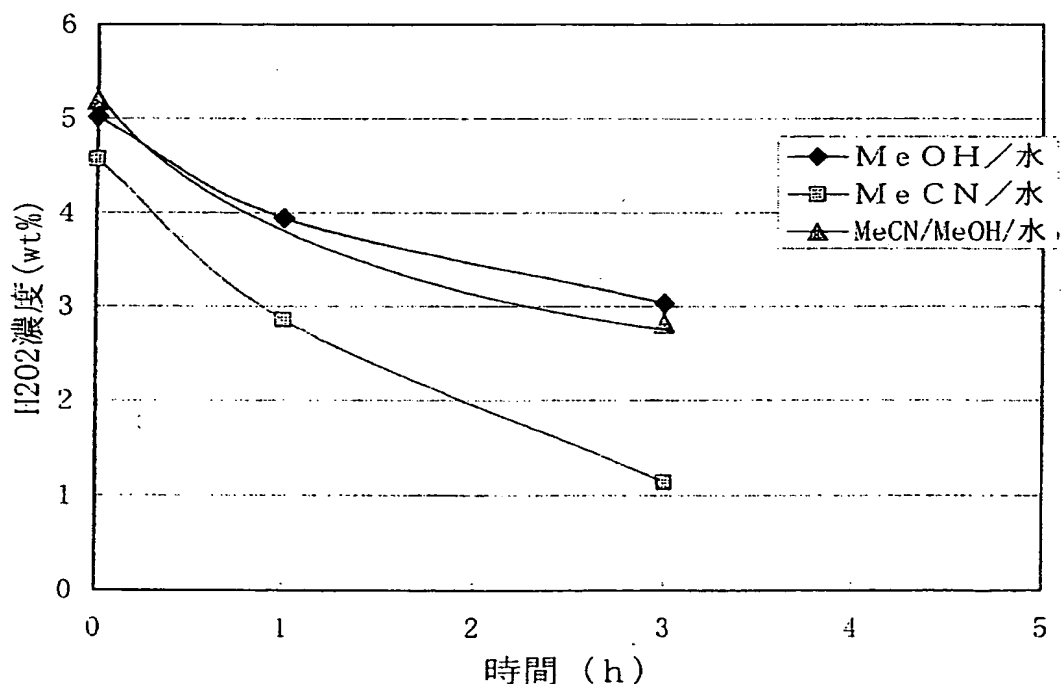


図 3. 1. 3-9 シリル化 Ti-MWW 触媒による PO 合成反応結果  
：メタノールの影響

バッチ反応 反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒: 粉末 0.010g, C<sub>3</sub>' 10g  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(アセトニトリル and/or メタノール)/水 溶液 12.1g

表 3.1.3-7 シリル化 Ti-MWW 触媒による PO 合成反応結果  
：メタノールの影響

溶媒		MeCN/ MeOH/水			
時間	(h)	MeCN/水		MeOH/水	MeOH/水
		1	3	3	1 3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 (%)		2.9	1.1	2.8	3.9 3.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率 (%)		37.5	75.2	45.7	21.5 39.6
PO 選択率(% on C <sub>3</sub> ')		99.8	99.8	98.9	98.0 97.2
PG 選択率(% on C <sub>3</sub> ')		0.15	0.24	0.61	0.69 0.97
MP 選択率(% on C <sub>3</sub> ')				0.46	1.31 1.81
PO 選択率(% on H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		92.9	85.0	80.1	87.3 81.9
触媒活性(mol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ·cat)		0.51	0.35	0.23	0.34 0.19

MeCN：アセトニトリル，MeOH：メタノール，PO：プロピレンオキシド，

PG：プロピレングリコール，MP：メキシプロパノール類，

反応条件：バッチ反応 反応温度 40℃，圧力 3MPa·G，触媒：粉末 0.010g，

C<sub>3</sub>'10g，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(Me CNand/or Me OH)/水 溶液 12.1g

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度（仕込）：MeCN/水溶媒：4.57wt%，MeOH/水溶媒：5.02wt%

MeCN/MeOH/水溶媒：5.19wt%

・Ti-MWW 触媒に与える H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の影響について

以下の濃度の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を調製し、シリル化 Ti-MWW 触媒を用いた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による C<sub>3</sub>' のエポキシ化反応実験を行った。

- ・2wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/49wt% アセトニトリル/49wt% 水
- ・5wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/47.5wt% アセトニトリル/47.5wt% 水
- ・10wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/40wt% アセトニトリル/40wt% 水
- ・25wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/34wt% アセトニトリル/41wt% 水

反応結果を図 3.1.3-10 および表 3.1.3-8 に示す。TS-1 触媒では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度をに触媒活性が比例して高くなる事が知られているが、シリル化 Ti-MWW 触媒では、反応開始後 1 時間までのごく反応初期において初期活性が僅かに上昇する程度でもののあった。更に、反応開始 3 時間後では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 10% 以上の場合では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 5% 以下の場合と比べて触媒の活性が大きく低下していることが確認された。この結果より、例えば、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 製造プラントでは、通常生成した約 10～20wt% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を濃縮しているが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法 PO プラント適用時は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃縮工程が不要になると思われる。

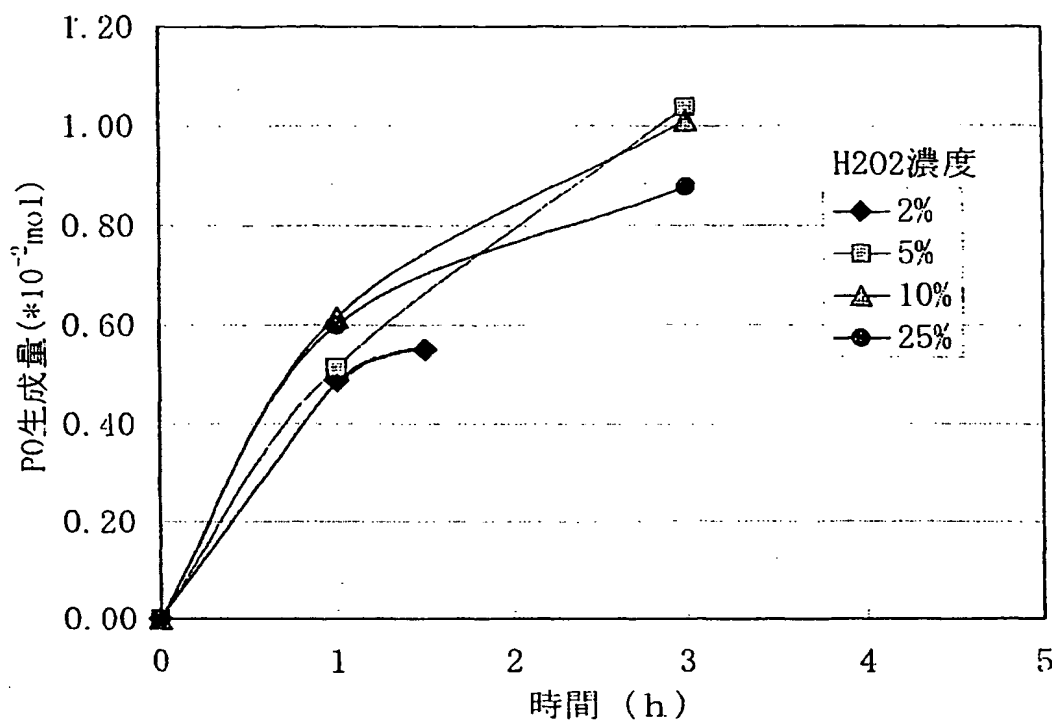


図 3. 1. 3 - 1 0 シリル化Ti-MWW触媒PO合成反応結果  
: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の影響

バッチ反応 反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒: 粉末 0.010g, C<sub>3</sub> 10g  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(トリメチル and/or 酢酸)/水 溶液12.1g

表 3. 1. 3 - 8 シリル化Ti-MWW触媒PO合成反応結果: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の影響

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 %	2.0%		5.0%		9.7%		24.4%	
時間 h	1	1.5	1	3	1	3	1	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率 %	76.6	87.1	37.5	75.2	20.2	34.0	8.9	13.8
C <sub>3</sub> 転化率 %	2.03	2.32	2.38	4.36	2.55	4.21	2.49	3.69
PO選択率 % (on C <sub>3</sub> )	99.6	99.6	99.8	99.8	98.8	99.0	97.1	97.7
PO選択率 % (on H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	88.1	88.2	92.9	85.0	87.1	85.1	76.4	73.0
触媒活性 %	0.489	0.368	0.515	0.346	0.605	0.337	0.600	0.293
PO生成量 mmol	4.89	5.51	5.15	10.39	6.08	10.12	6.00	8.78

バッチ反応 反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒: 粉末 0.010g, C<sub>3</sub> 10g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) 水 溶液12.1g

#### (4) Ti-MWW 触媒を用いた $H_2O_2$ 劣化実験

シリル化 Ti-MWW 触媒を用いて  $H_2O_2$  劣化実験を行った。触媒は粉末上のシリル化 Ti-MWW 触媒を用い、TS-1 触媒の  $H_2O_2$  劣化実験と同様に行った。結果を表 3.1.3-9 に示す。TS-1 触媒同様、 $H_2O_2$  と溶媒とシリル化 Ti-MWW 触媒では、殆ど分解は起こらないと考えられる。

表 3.1.3-9 Ti-MWW 触媒を用いた  $H_2O_2$  劣化実験結果

触媒	触媒重量 / g	反応前の $H_2O_2$ 濃度 / wt%	反応後の $H_2O_2$ 濃度 / wt%	$H_2O_2$ 残存率 / %
シリル化 Ti-MWW	0.01	2.018	1.998	99.0
↑	0.01	4.934	4.945	100.2

反応条件：バッチ反応 反応温度 40℃、圧力 0.1MPa・G、触媒：粉末 0.010g、  
 $H_2O_2$ /MeCN/水：2%/49%/49%、5%/47.5%/47.5% 溶液 12.1g

#### (5) $H_2O_2$ による $C_3'$ エポキシ化反応における Ti-MWW 触媒寿命評価

##### ① 寿命評価用流通反応実験方法

チタノシリケート触媒の寿命評価実験として  $H_2O_2$  による  $C_3'$  のエポキシ化実験を以下の通り行った。

内径 8mmΦ のステンレス反応管に、0.5～1.0mm にふるいで分級した粒状の TS-1 触媒を、上下シリカウールで固定し、更にステンレス製の金網を丸めてシリカウールを固定させ、充填した。充填比重は 0.4g/cc であった。プロピレンガスを供給しながら 0.7MPaG に昇圧した。 $H_2O_2$ /有機溶媒/水 (5wt%/75wt%/20wt%) 混合溶媒のポンプで供給し、オイルバスを 40℃ に昇温した。所定時間後、出口のガスと液をメタノールに吸収させサンプリングを行った。生成物はガスクロマトグラフィを用いて分析を行なった。また、 $H_2O_2$  については、過マンガン酸カリウム滴定による分析を行なった。

寿命評価試験は、以下の触媒と溶媒の組合せで行った。

- ・ Ti-MWW 触媒 + アセトニトリル/水溶媒
- ・ シリル化 Ti-MWW 触媒 + アセトニトリル/水溶媒
- ・ シリル化 Ti-MWW 触媒 + メタノール/水溶媒

反応時間は、反応開始後、約 10h～約 100h でサンプリングを行い、評価した。



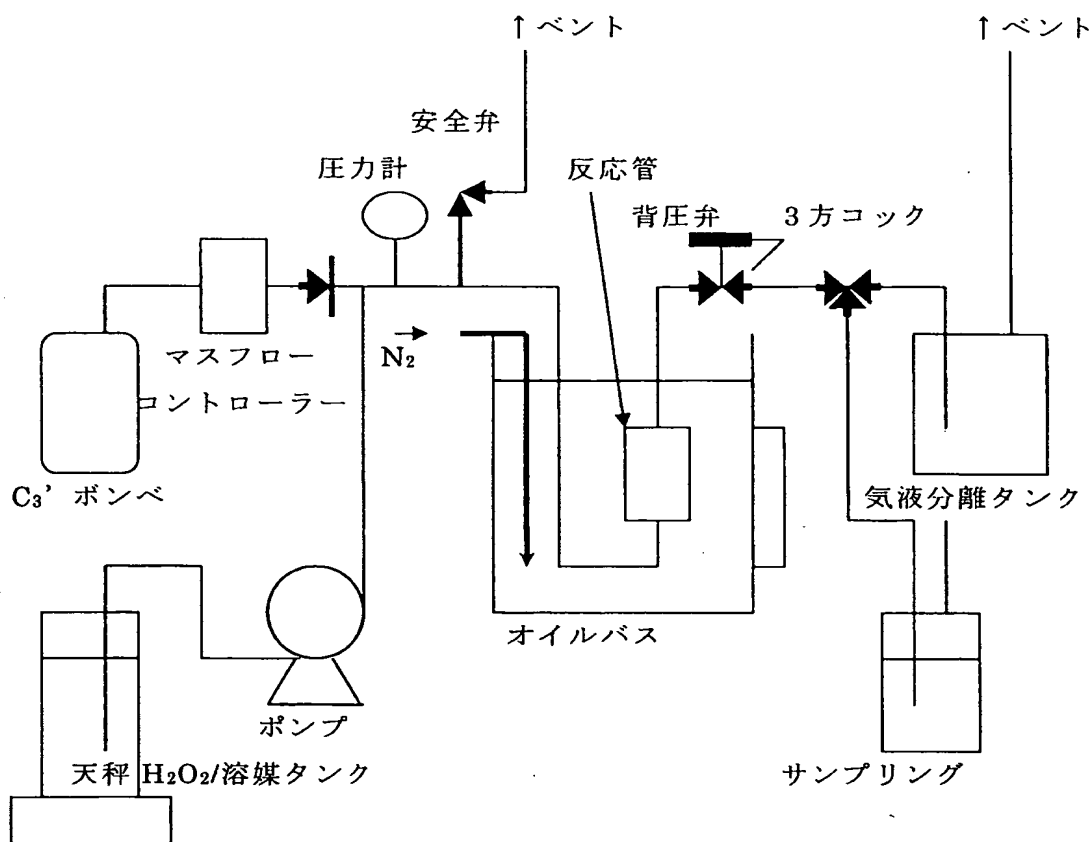


図 3.1.3-11.流通反応装置（触媒寿命評価用）

## ②触媒寿命評価結果

①に記載した溶媒で、Ti-MWW 触媒を用いて触媒寿命評価を行った。

### メタノール/水溶媒での Ti-MWW 触媒寿命評価

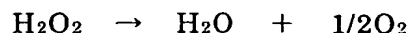
メタノール/水溶媒での Ti-MWW 触媒寿命評価を上記反応により、行った。結果を表 3.1.3-10、および図 3.1.3-13 に示す。また、プロピレンを除く物質収支を図 3.1.3-12 に示す。

加圧流通反応の場合、通常、出口の流出物のサンプリングを行うが、特に流量が少ない場合は、流出量は反応器内の圧力変動の影響を受けやすい。そこで、出口の流出物を基準に PO 収率および PO 選択率（on C<sub>3</sub>'）の経時変化を測定した。

結果は、PO 収率も、PO 選択率も経時と共に徐々に下がっていく事が確認された。PO 収率は、反応開始約 100 時間後で反応開始約 10 時間後の PO 収率の約 50% 強まで下がっていた。PO 選択率も徐々に下がっている。特に PO 選択率の下がった原因は、表 3.1.3-10 に示したように、主にメトキシプロパノールの生成によるものであった。触媒活性の低下はそれほど大きくは無いが、徐々

に低下しており、触媒活性低下が止まる傾向は見られていない。これは、これまで知られている触媒の活性低下の主原因は、触媒上に PO 逐次生成物がファウリングするという知見から説明がつく結果である。

また、図 3.1.3-12 に示すように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が分解すると、以下のように酸素が発生するが、この値より計算すると有効に使用されなかった  $\text{H}_2\text{O}_2$  の割合は、転化した  $\text{H}_2\text{O}_2$  に対して、約 4% であることが分かった。



#### 触媒成型による触媒低活性化

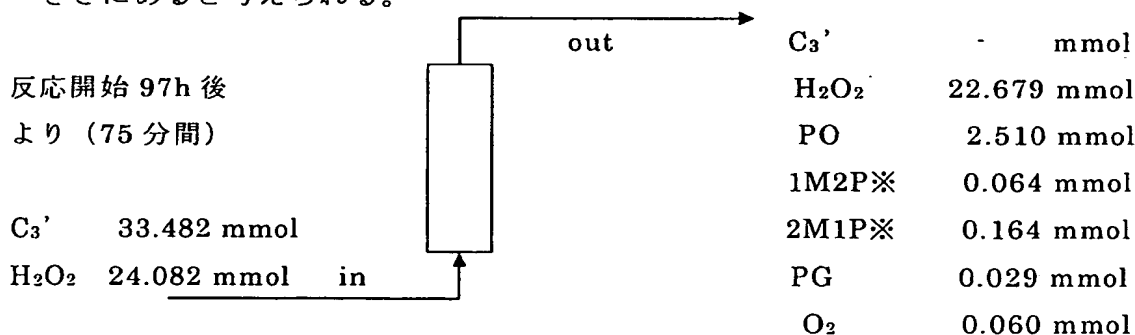
また、今回の触媒寿命試験の結果を、バッチの活性評価試験と比較すると、表 3.1.3-11 に示すよう明らかに触媒寿命試験の方が、触媒活性が低い。

この原因の一つとして、触媒の成型による低活性化が予想されたため、成型前後の触媒の SEM 観察を行った。結果を図 3.1.3-14～図 3.1.3-17 に示す。約  $0.3\mu\text{m}$  の 1 次粒子が集まって、数  $\mu\text{m}$  の 2 次粒子を形成している。成型前の触媒は、一次粒子がそれぞれ薔薇の花びらのように大きな隙間を持って 2 次粒子を形成しているが、成型後の触媒は、一次粒子がそれぞれ平板状にくっついて、あまり隙間の無い 2 次粒子を形成している事が確認された。このことより、以下の事が推測できる。

・Ti-MWW 触媒を、表面がやや wet になるまで溶液を含浸してから、40MPa 程度の比較的低い圧力で打錠成型したが、2 次粒子の細孔がつぶれ

ている事から、Ti-MWW 触媒は、圧力により 2 次粒子の細孔が非常につぶれやすい触媒である。即ち、打錠成型には向いていない事が分かった。

これらの結果より、TS-1 触媒よりも疎水性でやや劣ると思われる Ti-MWW 触媒が、TS-1 触媒の活性を大きく上回った主要因は、1 次粒子の外表面積の大きさにあると考えられる。



※ 1M2P: 1-メキシ-2-プロパノール, 2M1P: 2-メキシ-1-プロパノール

図 3.1.3-12 流通反応試験物質収支 (メタノール/水溶媒)

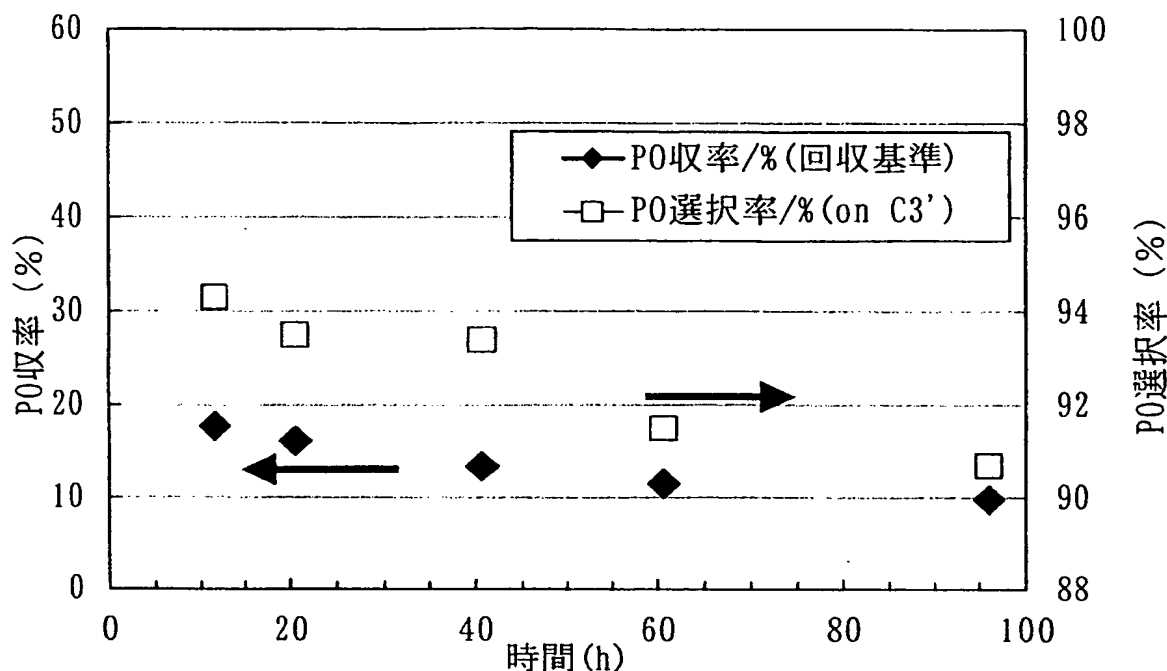


図3. 1. 3 - 1 3. 触媒ライフテスト(Ti-MWW触媒)  
：メタノール／水溶媒

固定床流通反応 反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒:0.5-1.0mm破砕品  
0.50g(1.2cc), C3' 10NCCM, MeOH(70%)/H2O(25%)/H2O2(4.968%)溶液 0.22g./min

表3. 1. 3 - 1 0 触媒寿命評価試験結果：Ti-MWW触媒, メタノール／水溶媒

時間	h	11.6	20.5	40.6	60.6	96
C3' 流量	NCCM	10	←	←	←	←
液※1流量	g/min	0.220	←	←	←	←
C3'/H2O2	モル比	1.39	←	←	←	←
H2O2転化率※2	%	14.4	12.3	7.8	9.9	5.5
C3' 転化率※3	%	14.19	13.14	11.14	9.3	8.26
PO選択率	% (on C3')	94.3	93.5	93.4	91.5	90.7
PG選択率	% (on C3')	0.81	1.13	0.78	0.99	1.05
メタノール 選択率	% (on C3')	4.89	5.37	5.82	7.51	8.25
回収率※4	%	105.3	106.0	107.6	103.0	106.0
PO収率※5	%	17.7	16.1	13.4	11.5	9.8

反応条件：固定床流通反応(アップフロー, 反応管内径8mm), 反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G,  
触媒:0.5-1.0mm破砕品 0.50g(1.2cc)

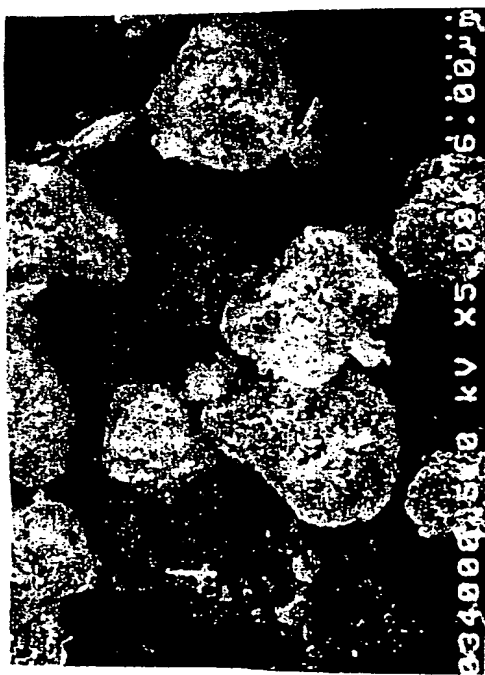
※1 液組成：MeOH(70%)/H2O(25%)/H2O2(4.968%)溶液 0.25cc/min

※2 H2O2転化率：(供給H2O2-未反応H2O2) / 供給H2O2

※3 C3' 転化率：{供給C3'-(生成PO+生成PG)} / 供給C3'

※4 回収率：(未反応H2O2+生成PO+生成PG) / 供給H2O2

※5 PO収率：生成PO / (未反応H2O2+生成PO+生成PG)



成型



图3.1.3-14 T1-MWV触媒SEM观察：粉末



图3.1.3-15 T1-MWV触媒SEM观察：成型品在粉碎

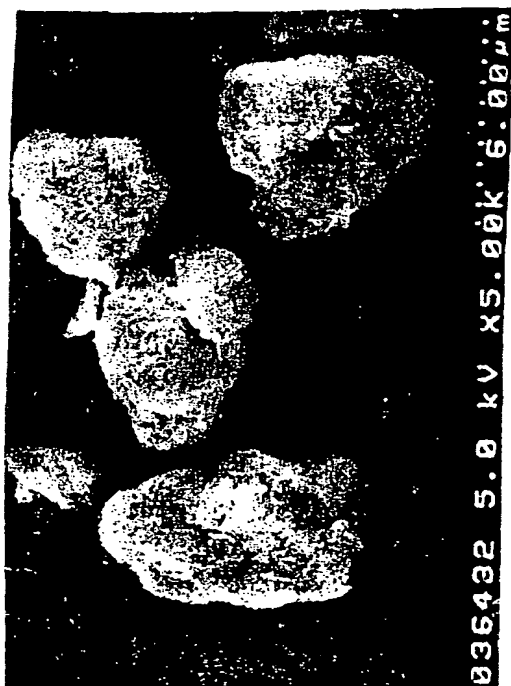


図3. 1. 3-16 シリル化Ti-MWW触媒SEM観察：粉末



成型

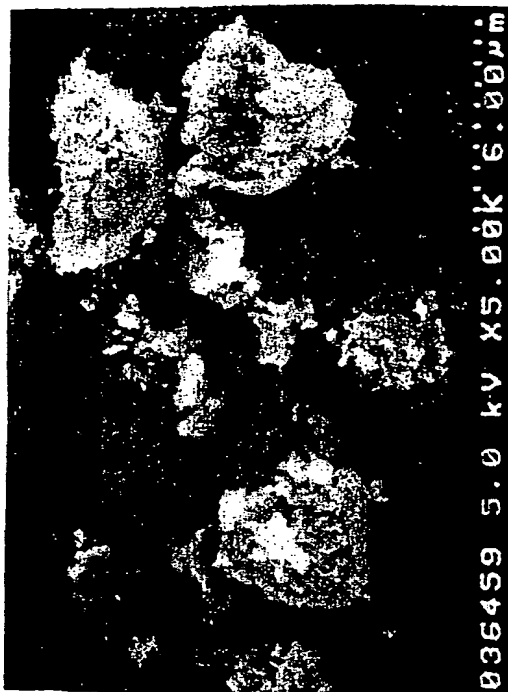


図3. 1. 3-17 シリル化Ti-MWW触媒SEM観察：成型品を粉碎



表 3.1.3-11 Ti-MWW 触媒評価結果：バッチ反応と流通反応の違い

いによる触媒活性への影響（メタノール/水溶媒）

No.	触媒	反応	触媒形状	触媒量/g	PO 生成活性 (mol/h·g -cat)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率 (%)	PO 選択率 (% on C <sub>3</sub> ')
	Ti-MWW	バッチ	粉末	0.01	0.150	9.34	91.7
	↑	固定床流通	破碎	0.5	0.007	14.4	94.3

反応条件：バッチ反応：反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒:粉末 0.010g,

C<sub>3</sub>' 10g, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/47.5% MeOH/47.5% 水 溶液 12.1g

固定床流通：反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒:粉末 0.010g,

C<sub>3</sub>' 10NCCM, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/70% MeOH/25% 水 0.21g/min

#### アセトニトリル/水溶媒での Ti-MWW 触媒寿命評価

アセトニトリル/水溶媒での Ti-MWW 触媒寿命評価を上記反応により、行った。結果を表 3.1.3-12、および図 3.1.3-18 に示す。また、プロピレンを除く物質収支を図 3.1.3-19 に示す。

結果は、実験操作による誤差で、ややデータにばらつきがあるものの、徐々に活性は低下する傾向にであることが確認できた。PO 収率は、反応開始約 100 時間後でデータにばらつきを含めて反応開始約 10 時間後の PO 収率の約 50%～60% 程度まで下がっていると予想される。

また、経時とともに PO 選択率 (on C<sub>3</sub>') が徐々に上昇しているが、これから、Ti-MWW 触媒中に残存しているホウ素 (B) の一部が抜けて酸点が減ってきている可能性が示唆された。なお Ti-MWW 触媒中の残存ホウ素濃度は、約 4100wtppm であった。

バッチ反応と触媒活性を比較するとバッチの表 3.1.3-13 に示すように、バッチ反応の方が明らかに高い。これは、メタノール/水溶媒での比較のときと同様の結果である。アセトニトリル/水溶媒でも、液およびガスの拡散が触媒活性に対して大きなファクターとなっていると思われる。

また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が分解すると、以下のように酸素が発生するが、図 3.1.3-19 に示した物質収支の値より計算すると有効に使用されなかった H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の割合は、転化した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対して、約 6% であることが分かった。

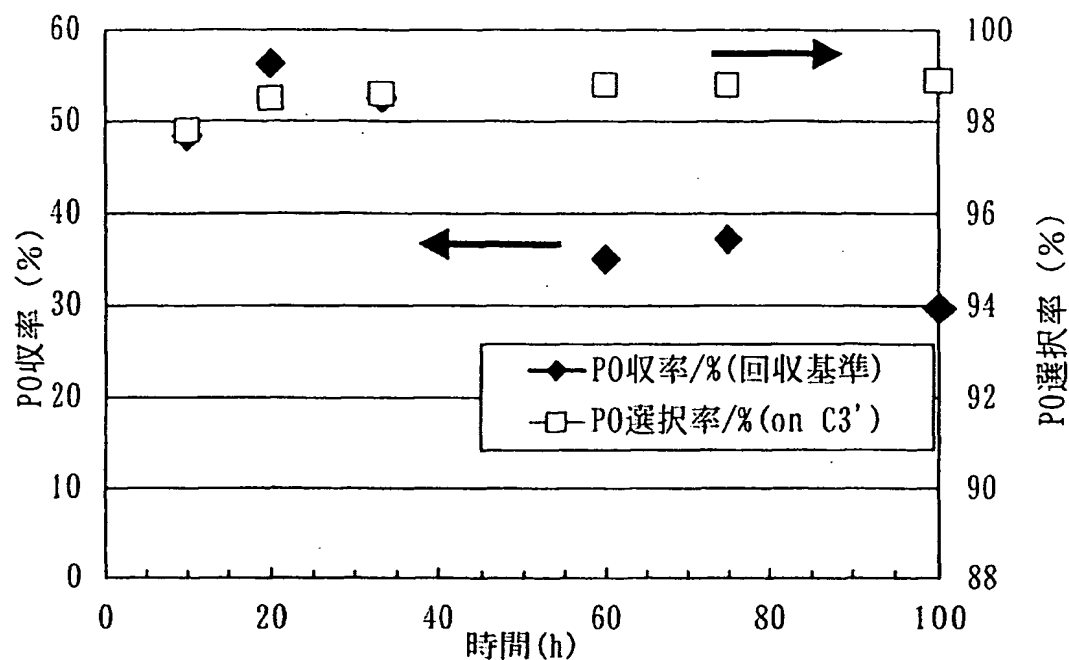


図3. 1. 3-18. 触媒ライフテスト(Ti-MWW触媒)  
：アセトニトリル/水溶媒

固定床流通反応 反応温度 40℃、圧力 0.65MPa-G、触媒:0.5-1.0mm破砕品 0.500g(1.2cc).  
C3' 10NCCM, MeCN(70%)/H2O(25%)/H2O2(5%)溶液 0.21g./min

表3. 1. 3-12 触媒寿命評価試験反応結果:シリル化Ti-MWW触媒

時間	h	10	20	33.4	60	75	100
C3' 流量	NCCM	10	←	←	←	←	←
液※1流量	g/min	0.211	←	←	←	←	←
C3'/H2O2	モル比	1.5	←	←	←	←	←
H2O2転化率※2	%	54.4	49.7	63.6	39.2	32.1	41.3
C3' 転化率※3	%	29.63	44.55	27.59	35.12	27.02	29.66
PO選択率	% (on C3')	97.8	98.5	98.6	98.8	98.8	98.9
PG選択率	% (on C3')	2.2	1.5	1.1	1.2	1.2	1.1
回収率※4	%	90.5	117.4	77.9	114.0	108.8	103.6
PO収率※5	%	48.4	56.3	52.5	35.1	37.2	29.7

反応条件: 固定床流通反応 (アップフロー、反応管内径8mm)、反応温度 40℃、圧力 0.65MPa-G、  
触媒:0.5-1.0mm破砕品 0.50g(1.2cc)

※1 液組成: MeCN(70%)/H2O(25%)/H2O2(5%)溶液 0.21g./min

※2 H2O2転化率: (供給H2O2-未反応H2O2)/供給H2O2

※3 C3' 転化率: {供給C3'-(生成PO+生成PG)} / 供給C3'

※4 回収率: (未反応H2O2+生成PO+生成PG) / 供給H2O2

※5 PO収率: 生成PO / (未反応H2O2+生成PO+生成PG)

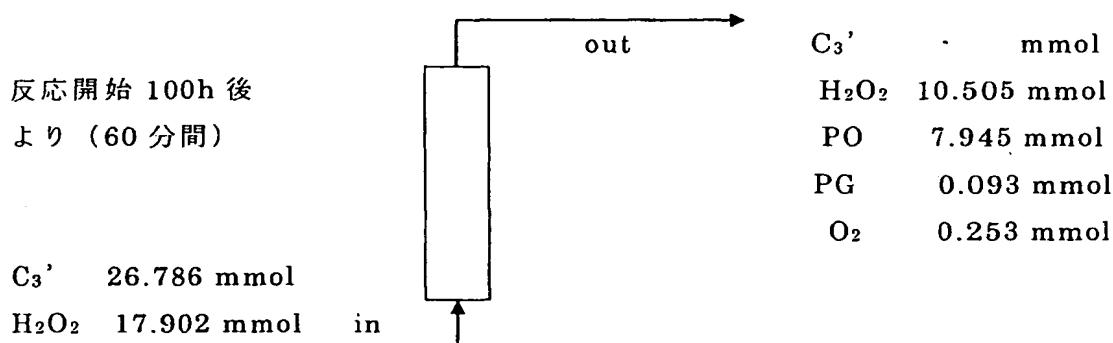


図 3.1.3-19 流通反応試験物質収支(アセトニトリル/水溶媒)

表 3.1.3-13 Ti-MWW 触媒評価結果：バッチ反応と流通反応の違いによる触媒活性への影響 (アセトニトリル/水溶媒)

No.	触媒	反応	触媒形状	触媒量/g	PO 生成活性 (mol/h · g · cat)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率 (%)	PO 選択率 (% on C <sub>3</sub> )
	Ti-MWW	バッチ	粉末	0.01	0.515	37.5	99.8
	↑	固定床流通	破碎	0.5	0.015	53.3	99.5

反応条件：バッチ反応：反応温度 40℃, 圧力 3MPa-G, 触媒:粉末 0.010g,

C<sub>3</sub>' 10g, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/47.5% MeCN/47.5% 水 溶液 12.1g

固定床流通：反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒:粉末 0.010g,

C<sub>3</sub>' 10NCCM, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/70% MeCN/25% 水 0.21g/min

#### アセトニトリル/水溶媒でのシリル化 Ti-MWW 触媒寿命評価

アセトニトリル/水溶媒でのシリル化 Ti-MWW 触媒寿命評価を上記反応により、行った。結果を表 3.1.3-14、および図 3.1.3-20 に示す。結果は、徐々に活性は低下する傾向にであることが確認できた。反応開始約 100 時間後の PO 収率は、反応開始約 10 時間後の PO 収率の約 50% 程度まで下がっている。PO 選択率ほぼ 100% 近くかつ PG 類が少ないのにもかかわらず、徐々に活性が下がってきている。このことより、PG 類の生成以外にも触媒活性を低下させる要因がある可能性が示唆された。



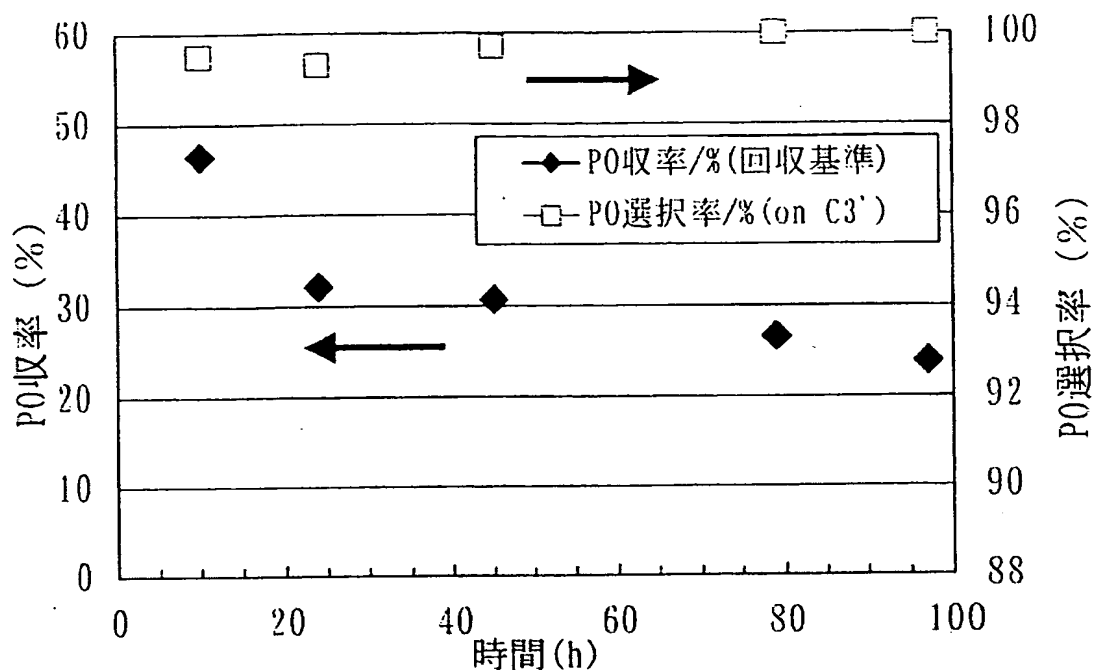


図3. 1. 3-20. 触媒ライフテスト(シリル化Ti-MWW)  
: アセトニトリル/水溶媒

固定床流通反応 反応温度 10℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒: 0.5-1.0mm破砕品  
0.2312g (0.6cc), C3' 1.7NCCM, MeCN(70%)/H2O(25%)/H2O2(5%)溶液 0.10g./min

表3. 1. 3-14 触媒寿命評価試験反応結果: シリル化Ti-MWW触媒

時間	h	10	24	45	79	97
C3' 流量	NCCM	4.7	←	←	←	←
液※1流量	g/min	0.211	←	←	←	←
C3'/H2O2	体比	1.48	←	←	←	←
H2O2転化率※2	%	53.3	40.4	20.5	20.5	25.9
C3'転化率※3	%	27.47	19.07	23.87	19.12	15.69
PO選択率	% (on C3')	99.5	99.3	99.7	>99.9	>99.9
PG選択率	% (on C3')	0.5	0.7	0.3	trace	trace
回収率※4	%	87.5	88.0	111.9	108.3	97.3
PO収率※5	%	46.5	32.1	30.7	26.6	23.9

反応条件: 固定床流通反応 (7-77770-), 反応管内径8mm, 反応温度 10℃, 圧力 0.65MPa-G.

触媒: 0.5-1.0mm破砕品 0.2312g (0.6cc)

※1 液組成: MeCN(70%)/H2O(25%)/H2O2(5%)溶液 0.10g./min

※2 H2O2転化率: (供給H2O2 - 未反応H2O2) / 供給H2O2

※3 C3'転化率: (供給C3' - (生成PO+生成PG)) / 供給C3'

※4 回収率: (未反応H2O2+生成PO+生成PG) / 供給H2O2

※5 PO収率: (未反応H2O2+生成PO+生成PG) / (未反応H2O2+生成PO+生成PG)

また、反応初期に触媒活性が大きく下がっているが、シリル基が壊れている可能性が考えられる。そこで、反応後の触媒を 70℃で真空乾燥させた後、 $^{13}\text{C}$ -MASNMR によるシリル基の測定を行った。結果を図 3.1.3-21、および図 3.1.3-22 に示す。反応後の触媒は、乾燥が十分でなかったせいか、ノイズが多く出ている。まだ、定量までは出来ていないが、シリル基は反応後でも十分残っているものと予想された。

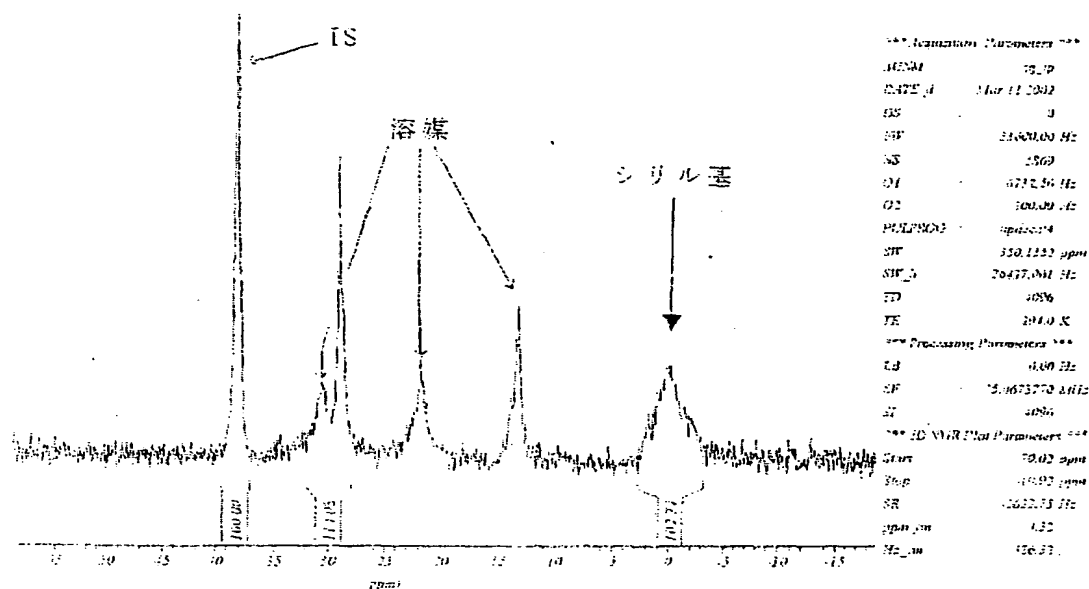


図 3.1.3-21 未反応シリル化 Ti-MWW の  $^{13}\text{C}$ -MASNMR

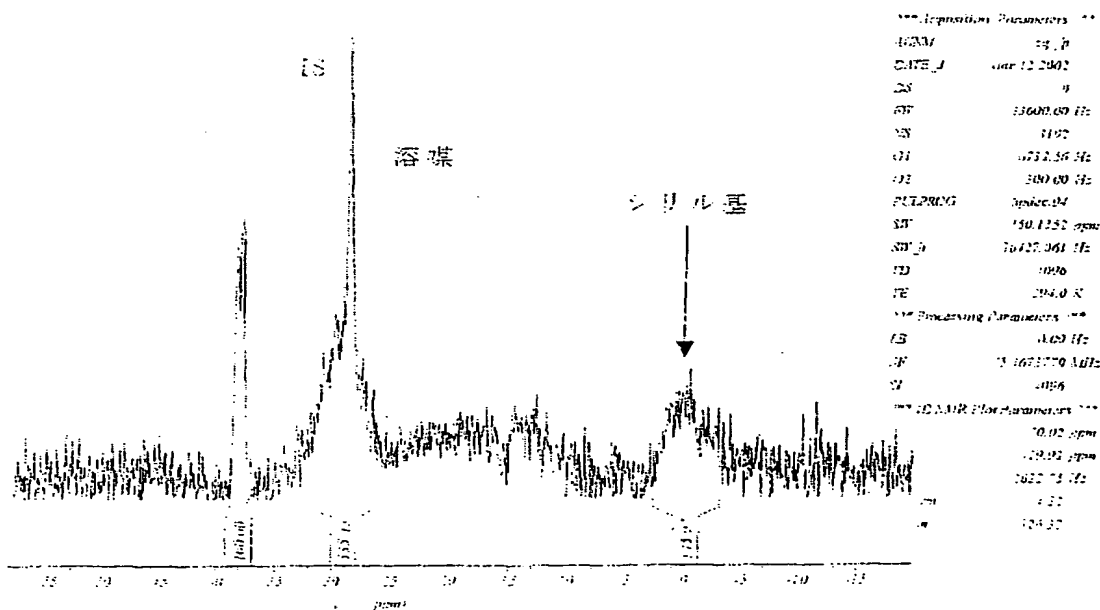


図 3.1.3-22 反応後シリル化 Ti-MWW の  $^{13}\text{C}$ -MASNMR

### プロピレン/過酸化水素モル比の影響

触媒寿命評価試験では、 $C_3'/H_2O_2$ モル比=1.5程度のプロピレン小過剰の状態で行っていた。プロピレン供給律速になっている可能性もあるため、また、 $C_3'/H_2O_2$ モル比が重要なファクターであるか確認のため、 $C_3'/H_2O_2$ モル比=5に変更して固定床流通反応実験を行った。結果を表 3.1.3-15 に示す。この結果より、 $C_3'/H_2O_2$ モル比は律速にはなっていないと思われる。

また、若干 PO 選択率が上昇しているが、単に線速が上がって拡散が良くなったため、本質的な効果ではないものと思われる。

表 3.1.3-15 Ti-MWW 触媒評価結果：バッチ反応と流通反応の違いによる触媒活性への影響（メタノール/水溶媒）

No.	触媒	反応	触媒量/g	$C_3'/H_2O_2$	Total 反応時間/h	PO 収率 /% 回収基準	PO 選択率 (% on $C_3'$ )
	シリル化 Ti-MWW	固定床流通	0.5	1.5	100	42.8	98.9
	↑	↑	0.5	5.0	104.5	41.5	99.2

反応条件：固定床流通：反応温度 40℃, 圧力 0.65MPa-G, 触媒:0.5・1.0mm

破砕 0.50g,  $C_3'$  10NCCM or 33NCCM

溶液 5%  $H_2O_2$ /70% MeCN/25% 水 0.21g/min

### (6) Pd/Ti-MWW 触媒調製検討

過酸化水素合成反応では、触媒となる Pd は、疎水性の担体上に担持されることが望ましい。また、生成した  $H_2O_2$  は、すぐに  $C_3'$  エポキシ化反応に消費される事が望ましい。即ち、Pd/Ti-MWW 触媒においては、Pd は疎水性が高く、周りに Ti 活性点を多く持つ Ti-MWW 細孔内に担持され事が望ましいと予想される。そこで、調製した Ti-MWW 触媒の TEM 観察を行った。結果を、図 3.1.3-23 に示す。電子密度が高いため黒く見える粒子が Pd である。図のように、粒径は 1~2nm 程度であったが、殆どの Pd は細孔の外に担持されている。このことより、Pd 化合物あるいは、溶媒を変更する事が望ましいと考えられる。

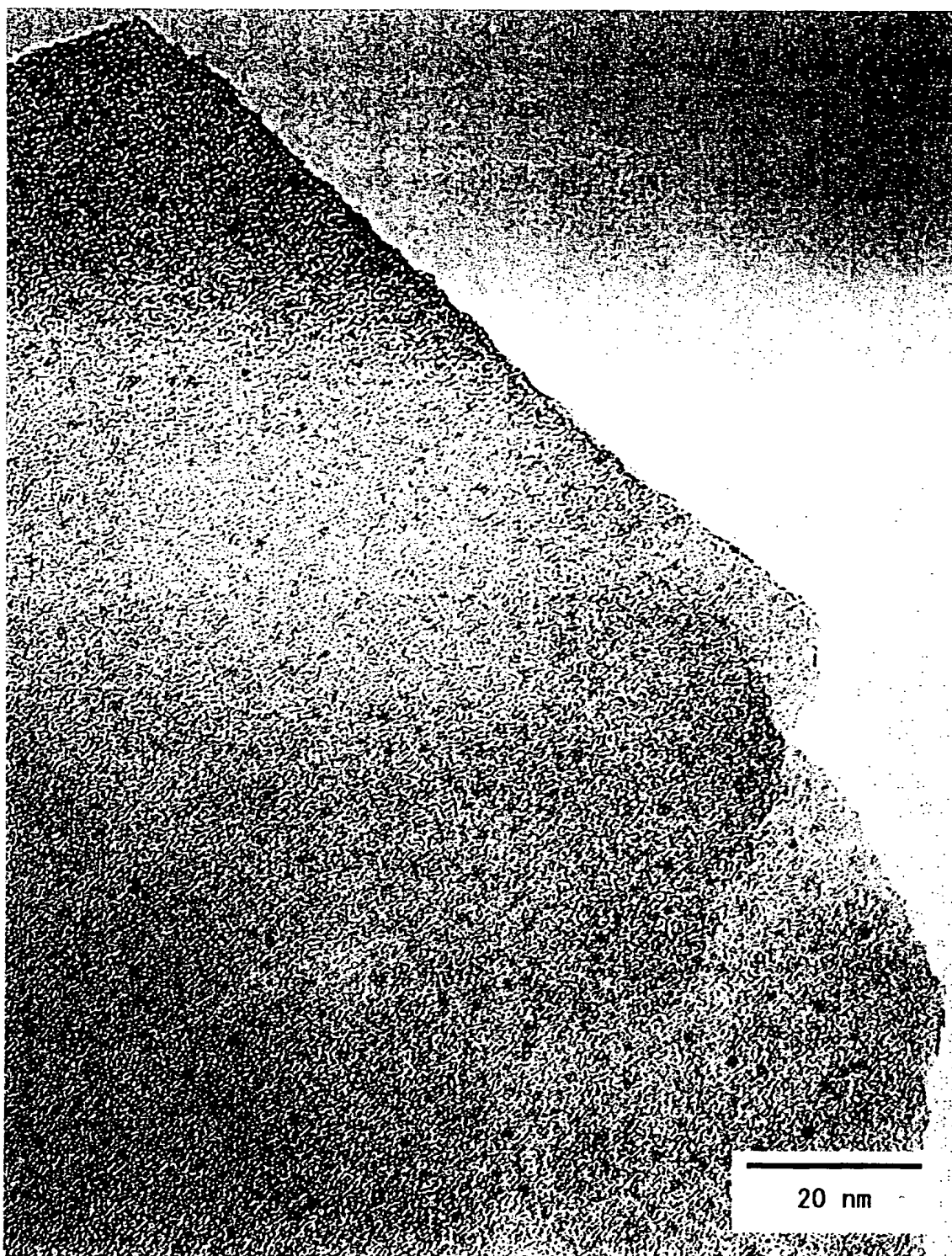


図 3.1.3-23 Pd/Ti-MWW 触媒の TEM 観察 (150 万倍)

### 3.1.4 研究成果

プロピレンから収率 20%以上でプロピレンオキサイドを製造するプロセスの開発を目標とし、水素／酸素からの in-situ 過酸化水素によるプロピレンオキサイド製造プロセス技術の核になる過酸化水素とプロピレンからプロピレンオキサイドを製造する触媒について検討を行い、以下に示す成果を得た。

#### ①触媒探索

過酸化水素によりとプロピレンをエポキシ化し、プロピレンオキサイドを合成するチタノシリケート触媒として、MWW 構造を持つチタノシリケート触媒である Ti-MWW 触媒が、特にアセトニトリル／水溶媒を用いた時に以下の優れた特性を持つことを見出した。

- ・高活性：従来最も高活性とされてきた TS-1 触媒を大きく上回る触媒活性を持っている。
- ・高選択性：従来最も高選択的であった TS-1 触媒の 90% 台前半のプロピレンオキサイド選択率を大きく上回る 99% 以上の極めて高い選択率が得られる性能を持っている。
- ・TS-1 触媒とは異なり、メタノール／水以外の溶媒でも高い性能を持っている。
- ・100 時間の短期寿命試験では、初期性能の 1/2 強の触媒活性を維持しており、比較的長い触媒寿命が期待できる。

#### ②触媒改良

触媒の改質により、新たに以下のことを見出した。

- ・シリル化による Ti-MWW 触媒の活性向上
- ・メチル化によるチタノシリケート触媒の選択性向上

#### ③触媒の解析

Ti-MWW 触媒の解析により、以下のことが分かった。

- ・Ti-MWW 触媒は、6 角平板状の 1 次粒子が薔薇の花びらのように大きな隙間を持ちながら 2 次粒子を形成するが、打錠成型を行うと、隙間が押しつぶされて平板状のまま重なり合った形になり、触媒活性が顕著に低くなる。このことより、以下のことが推測できた。
- ・Ti-MWW 触媒が、TS-1 触媒の活性を大きく上回った主要因は、1 次粒子の外表面積の大きさにある。
- ・ $^{13}\text{C}$ -NMR による解析で、シリル化 Ti-MWW 触媒は、長時間反応後においても相当量のシリル基が残存している事を確認した。

#### ④反応機構の解析

プロピレン小過剰の状態でプロピレン／過酸化水素比を変えても、反応成

績が大きく変化せず、プロピレンの供給律速ではなく、プロピレン小過剰の、プロセス的に有利な状態で、プロセスに適用できる事が期待された。

#### ⑤プロセス的検討

溶媒としてアセトニトリルを選択する事により、副生物の大幅な低減が可能となった。PO精製プロセスの効率化に大きく寄与すると考えられる。

### 3.1.5 今後の課題

平成 12 年度の成果より、プロピレンエポキシ化触媒としては、TS-1 触媒を中心に検討を進めていく予定であったが、平成 13 年度は、メタノール溶媒系での TS-1 触媒の性能を大きく上回るポテンシャルを持つ、アセトニトリル溶媒系での Ti-MWW 触媒を見出すことが出来たため、Ti-MWW 触媒の性能把握に特化した。平成 14 年度は、平成 13 年度の成果をもとに、プロピレンからの収率 20%以上でプロピレンオキサイドを製造するプロセスを開発するという目標を達成するために、具体的な課題として以下に示す課題を設定して開発を進める。

- ①水素／酸素から in-situ 過酸化水素を合成する Pd 触媒の開発
- ②合成した過酸化水素を効率良くプロピレンオキサイドに利用するための、Pd／Ti-MWW 触媒組合せ技術の開発
- ③Ti-MWW 触媒の更なる触媒寿命改良および触媒再生方法を含めた触媒使用方法の検討
- ④プロピレンリサイクル、溶媒リサイクルに対応したプロセスを構築するための反応特性および微量副生物の把握
- ⑤触媒成型技術検討を含めた、固定床反応あるいはスラリー反応の反応方式の選択
- ⑥ $H_2/O_2$ による爆発範囲を外す事を含めたプロセス的に安全である条件を見極めていくと共に、その条件でなおかつ目標を達成するような触媒およびプロセスの開発を行う。
- ⑦ $H_2O_2$ 法プロピレンオキサイド製造プロセスについても、Ti-MWW 触媒の特性を活かしたプロセスについて構築を行う。

#### 参考文献

- 1) DIRASSREPORT 24-5 ゼオライト触媒の進展と化学工業の確信,65,(2001)  
ダイヤリサーチ
- 2) ゼオライトの科学と工学,1,(2000),小野 嘉夫,八嶋 建明編  
講談社サイエンティフィク